

Numéro d'enregistrement

au C.N.R.S.

A.O. 4155

T H E S E

Présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

Par

LEVY Arié

Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PERCHLORATE D'AMMONIUM ET DU DIPERCHLORATE D'HYDRAZINE EN PRESENCE DES OXYDES Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 .

Soutenue le : 16 Décembre 1969 devant la Commission d'Examen.

J. AMIEL	) Président
G. PANNETIER	} Examineurs
J. TRANCHANT	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Numéro d'enregistrement

au C.N.R.S.

A. O. 4155

T H E S E

Présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

Pour obtenir le titre de Docteur-Ingénieur

Par

LEVY Arié

Thèse : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DECOMPOSITION DU PERCHLORATE D'AMMONIUM ET DU DIPERCHLORATE D'HYDRAZINE EN PRESENCE DES OXYDES Fe_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 .

Soutenue le : 16 Décembre 1969 devant la Commission d'Examen.

J. AMIEL) Président

G. PANNETIER } Examineurs
J. TRANCHANT }



UNIVERSITE DE PARIS
FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

PROFESSEURS

JANVIER 1967

Le Doyen M. ZAMANSKY

GRASSE	T Evolution des êtres organisés	Melle CAUCHOIS	T Chimie Physique
PREVOST	T Chimie organique	THELLIER	T Physique du Globe
WYART	T Minéralogie & cristallographie	PONCIN	T Mécanique générale
TEISSIER	T Zoologie	DUBREIL	T Arithmétique & Théorie des nombres
AUGER	T Physique quantique & relativité		
MONNIER	T Physiologie générale		
PIVETEAU	T Paléontologie	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
ROCARD	T Physique E. N. S.	CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CARTAN	T Mathématiques E. N. S.	CUVILLIER	T Micropaléontologie
LAFFITE	T Chimie générale		
N	T Géométrie supérieure	TRILLAT	Microscopie & diffraction électronique
COULOMB	T Physique du globe	WIEMANN	T Chimie organique & structurale
		VASSY	T Physique de l'atmosphère
CHRETIEN	T Chimie minérale	DESTOUCHES	T Théorie physique
BOCQUET	T Zoologie	AMIEL	T Chimie générale
KASTLER	T Physique E. N. S.		
EPHRUSSI	T Génétique	J.P. MATHIEU	T Physique optique
GAUTHERET	T Biologie végétale CPEM	COUTEAUX	T Cytologie
LUCAS R.	Recherches physiques	CHOQUET	T Théorie des fonctions et topologie
THOMAS A.	T Biologie	FELDMANN	T Biologie végétale marine

MORAND	T Physique enseignement	JOST	T Physiologie comparée
SOLEILLET	T Physique CPEM	FORTET	T Calcul des probabilités & physiques mathématiques
FORTIER	T Mécanique expérimentale des fluides	SCHWARTZ	T Calcul différentiel & intégral
DRACH	T Biologie maritime	CHOUARD	T Physiologie végétale
QUENEY	T Météorologie & dynamique de l'atmosphère	MALAVARD	T Aviation (technique aéronautique)
GALLIEN	T Embryologie	BRELOT	T Analyse supérieure
EICHHORN	T Botanique	NORMANT	T Synthèse organique
		YVON	T Théories physiques
BENARD	T Chimie appliquée	COTTE	T Physique électricité
DUGUE	T Statistique mathématique	DUBOIS J.E.	T Chimie organique physique
SOULAIRAC	T Psychophysiologie	LAMOTTE	T Zoologie E. N. S.
ULRICH	T Physiologie végétale appliquée	OLMER	T Energétique générale
KIRRMANN	T Théories chimiques	GAUTHIER	T Mécanique appliquée
CHADEFAUD	T Botanique	BARCHEWITZ	T Chimie physique
Melle Le BRETON	T Physiologie de la nutrition	BROSSEL	T Physique atomique
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie	BUSER	T Physiologie comparée
DEVILLERS	T Anatomie comparée	CAMUS	T Physiologie végétale
EHRESMANN	T Topologie algébrique	CURIEN	T Minéralogie & cristallographie
		POSSOMPES	T Zoologie
FRANÇON	T Physique SPCN	PULLMANN	T Chimie quantique
GLANGEAUD	T Géographie physique, géologie dynamique	TEILLAC	T Physique nucléaire & radio-activité
GODEMENT	T Mathématiques MGP	VILLE	T Econométrie
PISOT	T Techniques mathématiques de la physique		
ROCH	T Géologie	FREYMANN	T Recherches physiques
SCHATZMANN	T Astrophysique	ROLLET	T Chimie minérale

TERMIER	T Géologie générale	Melle JOSIEN	T Chimie SPCN
ZAMANSKY	T Mathématiques générales	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique & théorie des groupes
LENNUIER	T Physique M.G.P.	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
ROUTHIER	T Géologie appliquée	LUCAS G.	T Géologie
Mme TONNELAT	T Physique théorique	ALLARD	T Chimie physique
DIXIMIER	T Mathématiques M.P.C.	BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales
SOUCHAY	T Chimie générale	BRICARD	T Météorologie
AIGRAIN	T Electrotechnique	Mme ALBE-FESSARD	T Psycho-physiologie
BRUSSET	T Chimie systématique		
LEVY	T Physique théorique des hautes énergies	M. JULIA	T Etude des molécules naturelles complexes
Mme CHAIX	T Chimie biologique	MAGAT	T Physico-chimie des rayonnements
Mme HUREL PY	T Biologie végétale CPEM		
PANNETIER	T Chimie générale I	MONOD	T Chimie du métabolisme
BRUN	T Mécanique des fluides I	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrégation)	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme LELONG	T Mathématiques II E.N.S.	CHATELET	T Chimie CPEM
BELLAIR	T Géologie S.P.C.N.	MATTLER	T Physique S.P.C.N.
BOUSSIÈRES	T Radiochimie	AUBOUIN	T Géologie
Mme COUTURE	T Thermodynamique & mécanique	Mme BENOIT-GUEUTAL	T Physique nucléaire & radioactivité
FRANC	Biologie animale CPEM	BOUGIS	T Biologie végétale marine Villefrance/mer
SCHNELL	T Botanique tropicale		
STOLKOWSKI	T Physiologie générale	RIGAUDY	T Chimie S.P.C.N.
ACHER	T Chimie biologique	COLLONGUES	T Chimie appliquée
BAUDOIN	T Biologie animale CPEM	DUBERT	Biochimie
BEAUMONT	Biologie animale S.P.C.N.	NOZIERES	T Physique fondamentale
BLAMONT	Géophysique isosphère	CADIOT	Chimie organique

BOUREAU	T Botanique	IVANOFF	T Océanographie physique
CURIE D.	Physique M.G.P.	FRANÇOIS	Zoologie
DURAND DELGA	T Géologie	TALBOT	Génie chimique
HELLER	T Physiologie végétale	Mme NOUGAREDE	Botanique
TORTRAT	T Calcul des probabilités	BRUHAT	T Mathématiques M.P.C.
CAILLEUX	T Géologie S.P.C.N.	FOURNET	Electricité générale
MAGNAN	T Physique électricité	DEHEUVELS	T Mathématiques propédeu- tiques
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire	FURON	T Géologie S.P.C.N.
Mme CHOQUET	T Mécanique analytique	Mme GANS	T Génétique
BRUHAT	mécanique céleste	GENEVES	Biologie végétale CPEM
		HUPE	T Pétrographie
Melle VEIL	T Physiologie générale	HOLLANDE	T Biologie générale
WOLFF	T Microbiologie	LIONS	T Analyse numérique
SIESTRUNCK	T Mécanique physique & expérimentale	MAITTE	T Chimie organique
CABANNES	T Mécanique théorique	NICOLAS	Géologie appliquée
CAIRE	T Géographie physique & géo- logie dynamique	PANIGEL	Biologie générale
		RAVIER	T Pétrographie
COMOLET	T Mécanique des fluides	MOREL F.	T Physiologie comparée
DELLOUE	T Physique de l'exosphère	ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides
HOUILLOIN	T Biologie animale	ROUBINE	T Electronique E.S.E.
OLIVIER	T Anthropologie	SILBER	T Chimie CPEM
SAMUEL	T Mathématiques (ENS Jeu- nes filles)	UEBERSFELD	T Electronique

A Monsieur Guy PANNETIER

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Paris.

Témoignage de ma respectueuse
gratitude.

A ma Femme

A mes Enfants

En témoignage de toute mon affection.

Je remercie le Directeur des "INDUSTRIES MILITAIRES ISRAELIENNES", Monsieur IRONI et le Directeur du Groupement Chimique des I. M. I. , Monsieur SHOOR pour la possibilité qui m'a été donnée d'effectuer ce travail.

Ce travail a été accompli au laboratoire de Cinétique chimique de la Faculté des Sciences de Paris sous la Direction de Monsieur le Professeur PANNETIER.

Je tiens à lui exprimer à nouveau toute ma reconnaissance pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé, les nombreuses techniques expérimentales qu'il a mis à ma disposition et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je prie Monsieur le Professeur AMIEL, Monsieur le Professeur PANNETIER et Monsieur TRANCHANT de bien vouloir agréer l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je reste particulièrement obligé à Monsieur BREGEAULT pour son aide précieuse pendant l'initiation aux techniques utilisées dans ce laboratoire et au cours de la rédaction de ce travail.

Je tiens aussi à remercier tous ceux qui m'ont aidé pendant mon travail et pour le climat d'amicale sympathie qu'ils ont su créer.

SOMMAIRE

<u>I - INTRODUCTION</u> - Rappel bibliographique	1
A - Décomposition du perchlorate d'ammonium pur	1
B - Influence des oxydes de métaux de transition sur la décomposition du perchlorate d'ammo- nium	5
C - Décomposition du diperchlorate d'hydrazine	7
 <u>II - ETUDE EXPERIMENTALE</u>	 9
A - Méthodes et appareillage	9
B - Produits utilisés	14
C - Décomposition thermique du perchlorate d'am- monium	16
1) Aspect général de la thermodécomposition du perchlorate d'ammonium	16
2) Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de fer (Fe_2O_3)	21
3) Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de zinc (ZnO)	31
4) Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de chrome (Cr_2O_3)	43
D - Décomposition du diperchlorate d'hydrazine	44
 <u>III - CONCLUSION</u>	 52
 <u>IV - BIBLIOGRAPHIE</u>	 55

I - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Le perchlorate d'ammonium est largement utilisé comme comburant dans les propergols. Il est stable à la température ordinaire mais se décompose avec une vitesse appréciable au-dessus de 150°C . La décomposition, processus exothermique, influence probablement le comportement de la combustion des propergols. La détermination des divers facteurs gouvernant cette décomposition ainsi que leur rôle respectif exigent des connaissances sur la cinétique du processus qui ne sont pas actuellement suffisamment précisées, bien que plusieurs travaux aient révélé les caractères fondamentaux depuis un certain temps (1 - 5).

Nous nous sommes efforcés de citer les publications qui ont fait date, d'une part, et les travaux les plus récents qui éclaireissent dans une certaine mesure le problème, sans prétendre présenter une bibliographie exhaustive.

A - Décomposition du perchlorate d'ammonium pur.

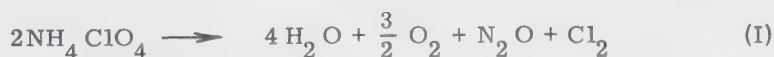
La décomposition du perchlorate d'ammonium présente un phénomène intéressant et peu compris : au-dessous de 280°C , la décomposition s'arrête quasiment à environ 30 %, tandis qu'au-dessus de 300°C , elle est totale.

Les études cinétiques de la décomposition du perchlorate d'ammonium ont été essentiellement limitées aux analyses formelles des résultats des mesures et à l'étude de la germination. L'étude quantitative de certains produits de la décomposition pour différents taux de transformation s'avère difficile par voie chimique (1 - 5).

Les résultats obtenus par BIRCUMSAW et NEWMAN (2 - 3) confirment ceux de DODE (1), qui fut le premier à publier une analyse détaillée des gaz produits, qui sont : N_2 , O_2 , ClO_2 , Cl_2 , N_2O , HCl , NO_2 et $HClO_4$. Le mécanisme proposé dans les premiers travaux concernant la décomposition du perchlorate d'ammonium a été un transfert électronique, de l'anion ClO_4^- vers le cation NH_4^+ , avec la formation de complexes moléculaires " NH_4ClO_4 " (6), plutôt que celle de radicaux NH_4 et ClO_4 . Les réactions subséquentes conduisent vers les produits finaux détectés. L'énergie d'activation mesurée était souvent voisine de l'énergie nécessaire au transfert électronique.

Certains auteurs dont GALWEY et JACOBS (5 - 6) ont distingué deux régimes dans le processus de décomposition, comme BIRCUMSHAW et NEWMAN (2 - 4), ils ont proposé l'appellation "basse température" pour l'intervalle ($200^\circ - 300^\circ C.$) et "haute température" pour l'intervalle ($380^\circ - 440^\circ C.$). Les mesures effectuées dans le domaine s'étendant de 300° à $380^\circ C.$ étant signalées comme non reproductibles.

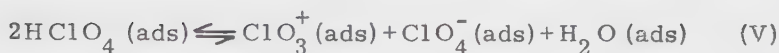
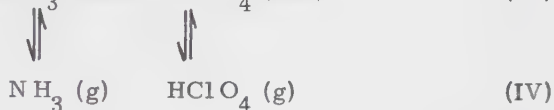
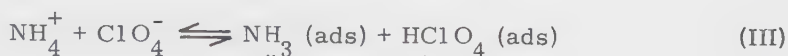
BIRCUMSHAW et ses collaborateurs (2 - 4) (1954 - 1955 - 1957) ont admis un modèle de transfert électronique pour la décomposition à basse température dans le domaine de 200° à $280^\circ C.$ et ils ont proposé l'équation de décomposition suivante :



Les études par spectrométrie de masse de la décomposition du perchlorate d'ammonium de GOSHGARIAN et WALTON (8) et de HEATH et MAJER (9) ne sont pas en accord avec l'équation (I) car ces auteurs ont observé la formation de $HClO_4$.

Ils suggèrent aussi une explication pour le ralentissement observé aux environs de 30 % de décomposition (au-dessous de 250°C.) et pour la décomposition totale au-dessus de cette température.

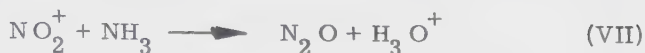
Par ailleurs, ROSSER, INAMI et WISE (15) (1968) ont proposé pour la décomposition du perchlorate d'ammonium les réactions suivantes :



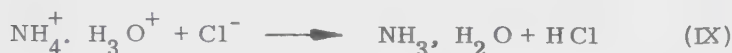
Les réactions initiales (III) et (IV) et le processus de nucléation seraient concomitants. L'inhibition par l'ammoniac est attribuée à la réversibilité de la réaction (III) et l'inhibition par l'eau à celle de la réaction (V). Cette réaction doit être l'étape limitante dans le processus parce que la décomposition cesse après trente pour cent environ de transformation, tandis que l'évaporation dissociative du perchlorate d'ammonium en NH_3 et HClO_4 continue (24). Il faut supposer que la réaction (V) ne se produit que sur les sites favorables, par exemple au niveau des défauts internes ou superficiels des cristaux du perchlorate d'ammonium.

La nature des produits de la décomposition indique que la réaction totale comprend le changement du degré d'oxydation de l'azote de - III (NH_3) à + V (NO_3^- , HNO_3 , NO_2^+). De même l'oxydation du chlore de - I (Cl^- , HCl) à + VII (ClO_3^+ , NClO_4 , ClO_4^-) doit être prise en considération. Le mécanisme de la réaction ne peut pas être expliqué entièrement étant donné sa complexité.

La formation du N_2O est attribuée à :



celle de HNO_3 et HCl à :



B - L'influence des oxydes de métaux de transition sur la décomposition du perchlorate d'ammonium

Divers ajouts catalysent la décomposition notamment CuO (16), Cr_2O_3 (17) (18), MnO_2 (18-19) et Fe_2O_3 (20). Les catalyseurs augmenteraient la vitesse du transfert électronique aux points de contact entre les particules decatalyseur et le perchlorate d'ammonium.

Dans certaines publications récentes, un autre modèle a été proposé pour la décomposition à basse température du perchlorate d'ammonium pur (10) (11) et le mélange perchlorate d'ammonium - chromite de cuivre (21) : - la décomposition commence par la dissociation du perchlorate d'ammonium et l'adsorption de l'ammoniac et de l'acide perchlorique, ensuite deux molécules $HClO_4$ adsorbées formeraient les oxydes de chlore et finalement se produirait l'oxydation de NH_3 par les oxydes de chlore pour donner les produits finals.

Il a été admis, qu'à haute température, les produits de la décomposition se vaporisent et réagissent en phase gazeuse.

BOLDYREVA et MOZJOVA (22) ont observé au microscope les mélanges de NH_4ClO_4 avec CdO , ZnO , et PbO (1 - 20 %) chauffés jusqu'à 300°C. Au cours de l'évolution thermique, ils décèlent une interaction chimique. L'identification de la phase formée a été entreprise

uniquement par spectrométrie infra - rouge : il s'agirait de perchlorates métalliques.

BOLDYREVA, BEZROKOV et BOLDYREV (23) ont par ailleurs signalé que les oxydes de Ni, Cr, Cu, Zn exercent un effet catalytique considérable sur les réactions entre les gaz produits lors de la pyrolyse. Pour déterminer si ces oxydes ont un effet catalytique sur ces réactions les auteurs ont réalisé des essais dans un réacteur où il n'y avait pas de contact entre le perchlorate d'ammonium et l'oxyde.

ROSSER, INAMI et WISE (15) ont constaté qu'en présence du chromite de cuivre le mécanisme de la décomposition diffère profondément de celui de la décomposition du perchlorate d'ammonium pur. Leurs conclusions sont les suivantes :

- a - N_2O et HCl sont produits en plus faible quantité lors de la décomposition catalytique.
- b - Les réactions catalysées produiraient pendant une courte période un oxydant capable de faire passer le Cr^{III} du chromite de cuivre en Cr^{VI} sous forme de chromate.
- c - Les produits des réactions en phase gazeuse sont dans certaines conditions explosifs.
- d - L'ammoniac, déjà inhibiteur de la décomposition non catalytique peut à des concentrations suffisantes empêcher l'oxydation du Cr^{III} en Cr^{VI} et par contre-coup maintenir l'activité catalytique.

C - Décomposition du diperchlorate d'hydrazine.

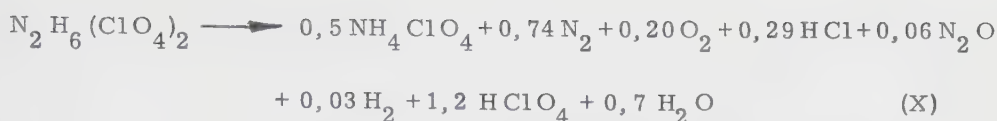
Le diperchlorate d'hydrazine présente aussi un intérêt certain dans le domaine des comburants. Les travaux publiés sont peu nombreux et presque tous s'intéressent davantage aux aspects de la technologie des poudres composites. Les résultats concernant la décomposition thermique et les propriétés chimiques sont assez fragmentaires.

Le diperchlorate d'hydrazine peut remplacer le perchlorate d'ammonium dans certaines compositions. Même si le gain en impulsion spécifique est de quelques secondes seulement, certaines propriétés chimiques peuvent se montrer tout à fait différentes et même peut-être favorables du point de vue technologique. Il faut signaler aussi des propriétés défavorables comme l'hygroscopicité et une plus grande sensibilité à la déflagration. Pour mettre en usage cette substance, il faut d'abord connaître toutes les propriétés physico-chimiques et tenter de surmonter les difficultés posées par l'hygroscopicité et l'instabilité relative.

Comme la décomposition du diperchlorate d'hydrazine et celle du perchlorate d'ammonium donnent essentiellement les mêmes produits de décomposition, nous avons décidé d'utiliser les mêmes techniques - soit l'analyse thermogravimétrique (A. T. G.), l'analyse thermique différentielle (A. T. D.) et l'analyse chromatographique (A. G. E.).

Le diperchlorate d'hydrazine moins bien connu que le perchlorate d'ammonium devrait donner lieu à une étude plus détaillée, mais nous n'avons pas pu l'entreprendre, faute de temps.

La décomposition du diperchlorate d'hydrazine dépend de la pureté de la substance utilisée - LEVY et Al. (33) ont travaillé sur des échantillons à 98,6 % en $N_2 H_6 (ClO_4)_2$. C'est un solide cristallisé, fondant à 190 - 192°C. L'équation stoechiométrique empirique de la décomposition thermique a été établie par ces mêmes auteurs :



les deux derniers coefficients ont été obtenus par voie indirecte, mais ils correspondent au meilleur bilan massique.

GRELESKI et CRUICE (34) ont observé que le diperchlorate d'hydrazine se décompose très lentement entre 9 et 77 heures dans le domaine de température de 120° à 150°C. et subitement la réaction s'accélère et s'achève en quelques secondes.

L'influence de l'acide perchlorique en petite quantité sur la décomposition du diperchlorate d'hydrazine a été positive : il diminue le temps d'induction, au contraire une petite quantité de gaz ammoniac augmente cette période de latence. Ces auteurs ont trouvé que la première étape de la décomposition est la suivante :



Au contraire, LEVY et Al. (33) ne paraissent pas observer de décomposition brutale après une longue période d'induction, mais sur les parties froides du tube laboratoire, ils décèlent un condensat acide.

II - ETUDE EXPERIMENTALE

A - METHODES ET APPAREILS

1 - Analyse thermogravimétrique - A. T. G. - La variation de la masse des produits pendant la décomposition thermique a été suivie à l'aide d'une thermobalance UGINE-EYRAUD modèle B - 60 pour les quantités de produits variant entre 10 et 25 mg. Les prises d'essai des perchlorates étudiés ont été placées dans des nacelles en platine ou en verre. Un thermocouple logé contre le tube laboratoire à la hauteur de la nacelle est relié à un régulateur électronique de température type RT 64 (SETARAM).

La température et la variation de masse sont suivies avec un enregistreur potentiométrique à deux voies type "MECI" de sensibilité allant de 1 à 25 mV.

2 - Analyse thermique différentielle - A. T. D. -

a - Généralités. On suit la loi de variation de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence. L'étalon utilisé est l'alumine calcinée qui ne présente pas de transformation entre 20° et 1 000°C. On chauffe les deux corps à la même vitesse, en l'absence de toute transformation endothermique ou exothermique la courbe $\Delta T = f(T)$ devrait être une droite

Le dispositif expérimental doit répondre à deux conditions essentielles : d'une part, la température au sein de l'échantillon doit être nettement définie (cette exigence limite la quantité de substance à quelques milligrammes) - d'autre part, les effets thermiques correspondant aux transformations doivent être suffisamment importants pour être décelables.

b - Dispositif expérimental. L'analyse thermique différentielle a été réalisée sur un appareillage monté au laboratoire par nos soins et schématisé - figure 1.

Ce dispositif s'inspire de celui imaginé par PANNETIER et Al. (35) et réalise le couplage A. T. D. - analyse des gaz. L'intérêt en a été démontré pour l'étude de dégradations thermiques libérant simultanément deux ou plusieurs gaz. La quantité de substance étudiée était de 35 mg. Il faut noter que cette quantité, relativement importante, est la valeur minimale compatible avec la sensibilité de l'appareil de chromatographie en phase gazeuse. Ce dernier analyse en semi-continu les gaz issus de la décomposition. Les nacelles sont en platine. Elles sont cylindriques et leur fond présente un logement central où vient se placer la soudure du thermocouple ou du "thermocoax". Le signal obtenu est reçu sur un galvanomètre, enregistreur SEFRAM.

Toutes les analyses ont été effectuées sous courant d'hélium à une pression d'environ 200 torr. Pour vérifier les courbes d'A. T. D. obtenues, nous avons effectué des expériences analogues avec un micro-analyseur thermique différentiel M-1 licence C. N. R. S. (B. D. L.). Les quantités mises en jeu avec cet appareil ont été de l'ordre de 7 mg.

3 - Chromatographie en phase gazeuse. L'analyse chromatographique est réalisée à l'aide d'un appareil AEROGRAPH "MODULINE 1520" (Wilkins Instrument Research Inc.), lié à un enregistreur "HONEYWELL" modèle "LECTRONIK - 15".

L'analyseur possède un détecteur du type catharomètre et peut admettre deux colonnes de chromatographie montées en série; l'enceinte est thermorégulée en fonction du problème étudié - (figure 2). L'ensemble est branché à la sortie du tube laboratoire de l'analyseur thermique différentiel, les raccords sont réduits au minimum pour diminuer le "volume mort", facteur important de la simultanéité relative entre les signaux thermiques et la réponse de l'analyseur. Les colonnes analytiques utilisées sont du type conventionnel, en acier inoxydable de 6,3 mm. de diamètre. Nous avons cherché à répondre aux deux exigences suivantes :

- rapidité de l'analyse
- séparation du maximum de gaz issus de la pyrolyse.

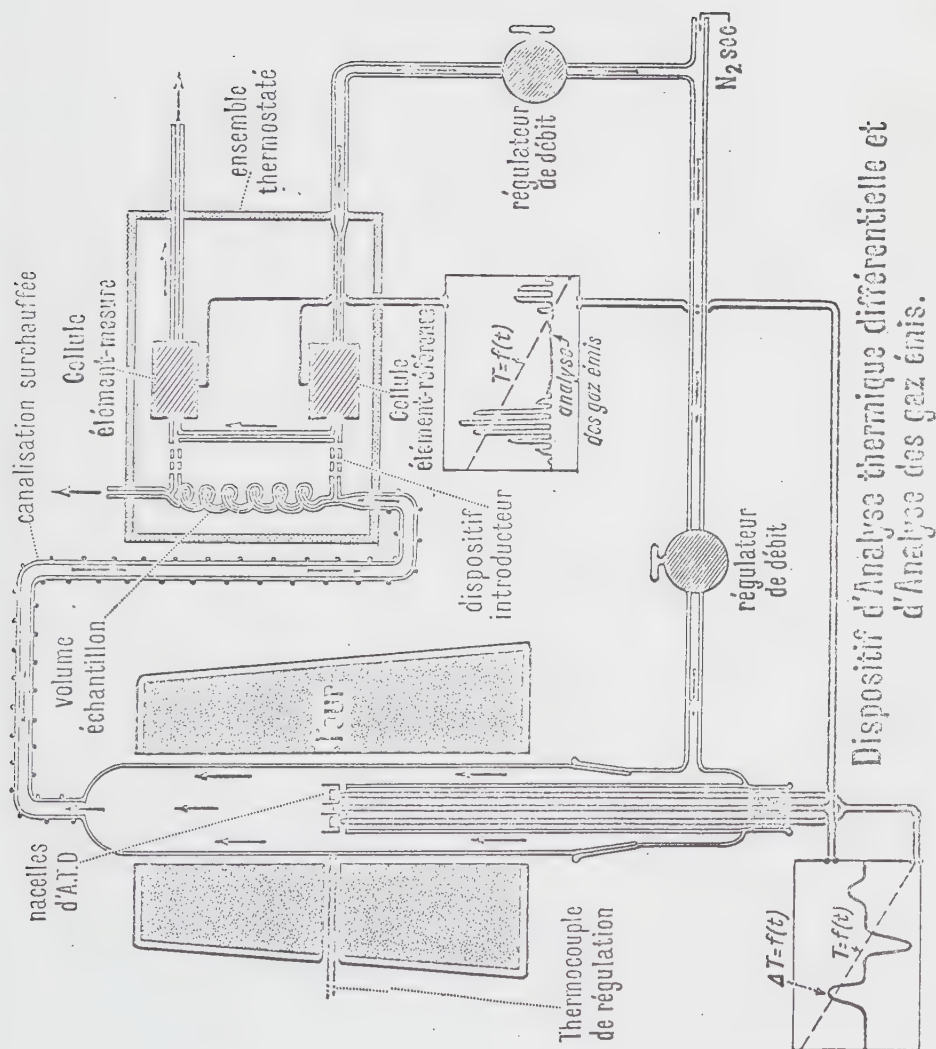
Toutefois la présence de Cl_2 , HCl , NO_2 ou N_2O_4 dans les produits à analyser nous a amené à limiter nos ambitions.

Les conditions de travail permettent des mesures semi-quantitatives, mais nous nous sommes limités à des comparaisons relatives qui sont aussi suggestives.

4 - L'analyse radiocristallographique des poudres. Les clichés de diffraction sur poudres ont été réalisés en utilisant le montage SEEMANN-BOHLIN. Les rayons X sont produits par un tube scellé à anticathode de fer travaillant sous 45 K. V. et 7 m. A. A la sortie du tube le rayonnement $K\alpha$ est sélectionné par un monochromateur à cristal courbe de quartz. La chambre a une circonférence de 360 mm.

L'échantillon est constitué par un disque d'adhésif transparent (Scotch) sur lequel est étalé en couche mince, le produit pulvérulent. Le porte-échantillon tourne sur lui-même pour éviter d'obtenir des raies pontuées. Ce montage donne des raies fines si les corps sont bien cristallisés et peu de fond continu.

A partir de la distance d'une raie donnée à la trace du faisceau



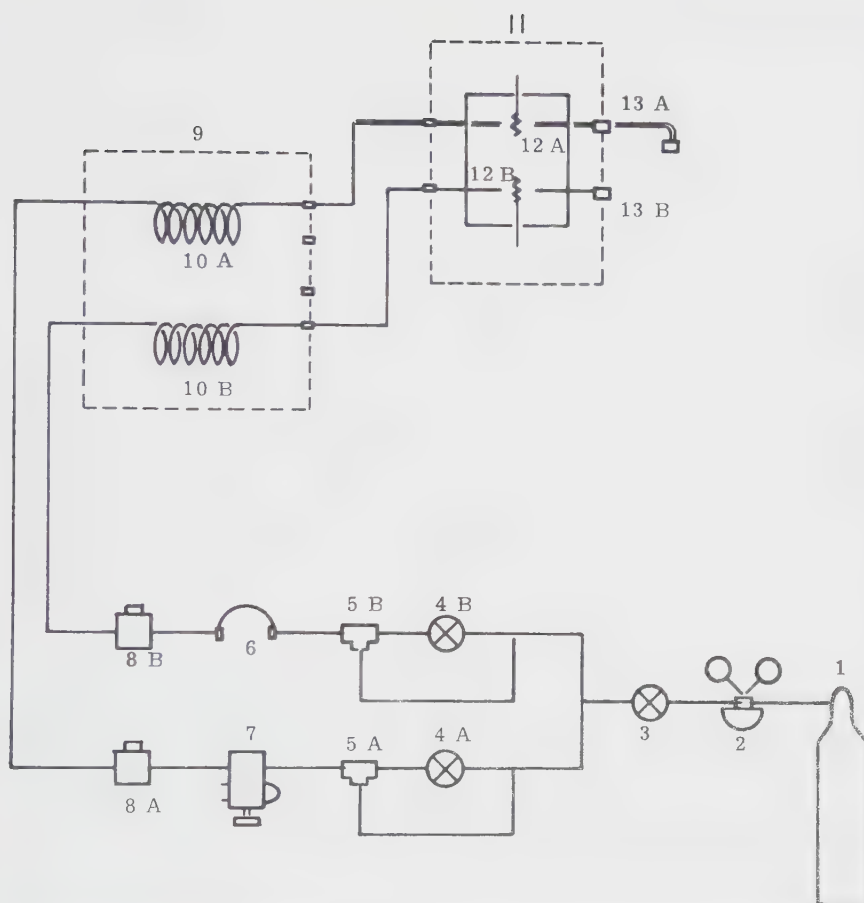


Figure 2 - Schéma du dispositif d'analyse chromatographique (circuit des gaz)

- | | |
|--|---|
| 1. Bouteille d'hélium | 8. Injecteur (A et B) |
| 2. Régulateur de pression | 9. Logement thermorégulé des colonnes |
| 3. Contrôle de la pression du gaz | 10. Colonnes d'analyse et de référence |
| 4. (A et B) Injecteur - Régulateurs de débit | 11. Enceinte thermorégulée du détecteur |
| 5. Mesure du débit (A et B) | 12. Détecteur "catharomètre" |
| 6. Accessoire pour gaz de référence | 13. { A - Sortie du gaz vecteur |
| 7. Vanne d'introduction à 6 voies pour l'échantillon | B - Sortie du gaz de référence. |

direct on détermine l'angle de Bragg Θ et la distance réticulaire d_{hkl} à l'aide de tables. Les distances sont mesurées avec un comparateur au centième de millimètre. Les déformations du film, dues au traitement photographique, font que l'on doit compter sur une erreur de quelques centièmes de degré sur l'angle Θ .

5 - Spectrométrie infrarouge. Les spectres ont été obtenus, sur un appareil PERKIN ELMER-521. Le domaine exploré s'étend de $4\,000\text{ cm}^{-1}$ à 250 cm^{-1} . Le produit étudié, finement broyé, était mélangé avec du Bromure de Potassium, la concentration du produit dans le K Br étant de 0,15 % environ. En utilisant des lames en NaCl , CaF_2 ou en K Br, le produit étant dispersé dans le nujol ou l'hexachlorobutadiène nous avons obtenu des spectres confirmant l'absence d'interaction entre le bromure de potassium et les produits étudiés lors du pastillage.

6 - Microscopie électronique. La microscopie électronique permet de définir l'habitus et dans certains cas favorables la texture des poudres. Nous avons procédé à l'observation directe des échantillons dispersés dans l'eau par un générateur d'ultra-sons.

Le microscope électronique utilisé est un appareil JEOL type JEM - 120.

Précisons que pour éviter toute ambiguïté nous adopterons la terminologie proposée par J. AMIEL (25) :

- l'habitus concerne l'aspect externe apparaissant au cours d'un examen visuel
- la texture est l'arrangement des domaines matériels constituant l'habitus.

7 - Mesure de surfaces spécifiques. Les mesures sont réalisées à l'aide du sorptomètre PERKIN-ELMER. Les valeurs obtenues par cette méthode sont très proches de celles déterminées par la volumétrie classique.

B - PRODUITS UTILISES

- 1 - Perchlorate d'ammonium - Prolabo - R. P. - P. M. 117.5, -
99.5 % minimum.

Les pourcentages d'impuretés sont les suivants :

insoluble H_2O	0,0050
acidité-alcalinité (au rouge de méthyle)	5 ml N/10
résidu fixe (en sulfates)	0,0500
métaux lourds (en Pb)	0,0010
Fe	0,0010
Ba	essai négatif
Ca	essai négatif
Cl	0,0010
ClO_3 (+Cl) en Cl	0,0100
SO_4	0,0050

- 2 - Oxyde de chrome (Sesqui) - Prolabo-Anhydre pur, surface mesurée au sorptomètre $3,9 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 3 - Oxyde de zinc - Prolabo - R. P. , - P. M. 81,38
99,5 % minimum, - surface mesurée au sorptomètre $6 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les pourcentages d'impuretés sont les suivants :

insoluble HCl	0,0050
Pb	0,0050
Cu	essai négatif
Fe	0,0005
Al	essai négatif
Mn	essai négatif
Ba	essai négatif
non précipitable par le sulfure d'ammonium (en sulfates)	0,2500
Cl	0,0010
SO_4	0,0100

NO_3	0,0020
PO_4	0,0020
CO_3	essai négatif
As	0,0005
réducteurs en ml KMnO_4 N/10	1,7 ml.

4 - Oxyde de fer (ferrique) - Prolabo - surface mesurée en sorptomètre $3,6 \text{ m}^2/\text{g}$.

C - DECOMPOSITION THERMIQUE DU PERCHLORATE D'AMMONIUM

1 - Aspect général de la thermodécomposition du Perchlorate d'ammonium pur

Une série de décompositions a été effectuée avec le perchlorate d'ammonium pur, les courbes obtenues sont comparées aux résultats les plus souvent admis (température de transformation polymorphique...) et nous permettent ainsi de tester notre dispositif, elles serviront par ailleurs d'étalon référentiel dans l'étude de la décomposition catalytique. Après avoir vérifié la "fiabilité" de nos dispositifs, il a été possible d'entreprendre l'étude de la décomposition en présence de différents oxydes.

Les analyses thermogravimétriques et thermiques différentielles ont été effectuées avec divers régimes de température linéairement croissante : vitesses lentes (environ $20^\circ\text{C.}/\text{heure}$) régime plus proche des conditions d'équilibre thermique de la décomposition minimisant ainsi l'influence des phénomènes de transfert et aussi avec des vitesses plus grandes pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus par l'analyse chromatographique (environ $85^\circ\text{C.}/\text{heure}$).

Le perchlorate d'ammonium a été soumis à l'A. T. G. et à l'A. T. D. essentiellement sous forme de poudre fine obtenue par broyage dans un mortier d'agate, ce qui a pour effet d'augmenter la surface réac-

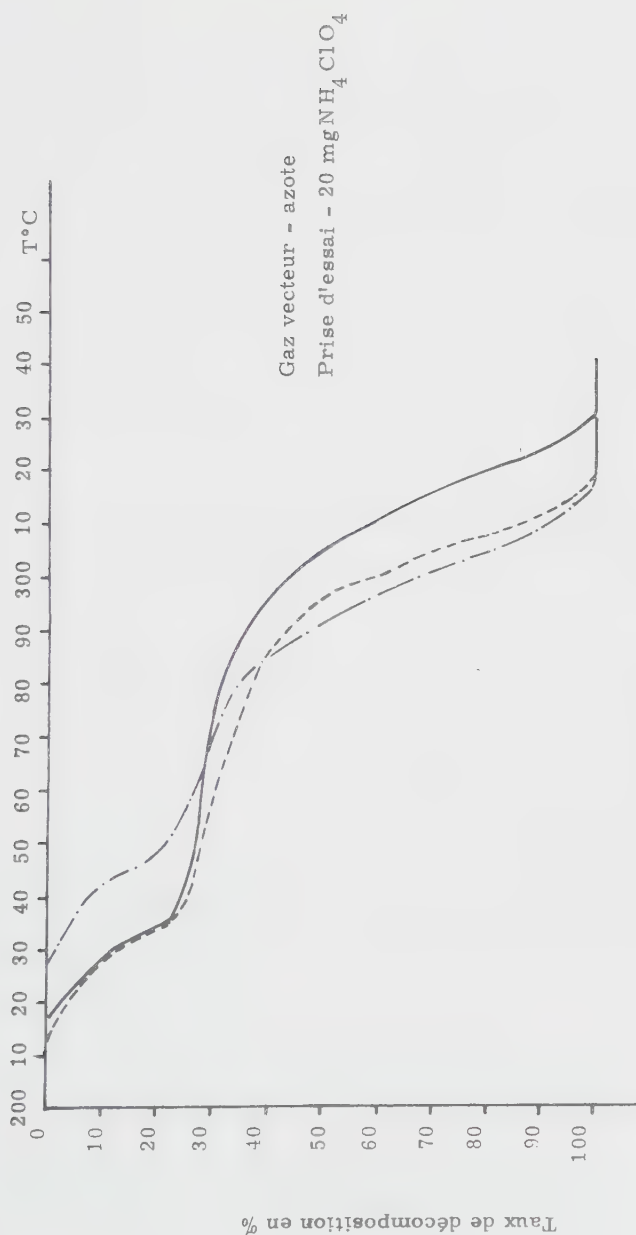


Figure 3 - Décomposition du perchlorate pur. Courbes d'A. T. G.
Vitesse de chauffe 20°C./heure

tionnelle. Le produit a été tamisé avec un tamis de 325 mesh. L'ouverture du tamis est de $-0,044$ mm. Le perchlorate d'ammonium broyé a été maintenu dans un dessiccateur en présence de P_2O_5 .

Les courbes représentées sur la figure 3 traduisent l'ensemble de la décomposition du perchlorate d'ammonium.

D'après la courbe d'A. T. G. on peut diviser la décomposition en deux étapes principales, d'autant mieux séparées que la vitesse de chauffe est plus faible, ce qui a déjà été signalé par GALWEY et JACOBBS (5 - 6).

a - la première étape - caractérisée par une perte de masse assez lente et un ralentissement très net se révélant aux environs d'un taux de transformation de 25 %.

b - la deuxième étape, -s'amorce nettement au-dessus de $280^{\circ}C$.

Pour vérifier l'absence de phases nouvelles aux environs de 30 % de décomposition, on a trempé le système en cours d'évolution à différentes températures et l'analyse radiocristallographique, quels que soient les temps de pose utilisés n'a permis d'identifier que le perchlorate d'ammonium pur non chauffé. Ce fait a été constaté par BIRCUMSHAW et NEWMAN (2 - 3). Le même résultat a été observé après 80 % de décomposition à la température de $320^{\circ}C$.

Pour l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse chromatographique nous devons encore préciser les conduites suivantes :

Conditions de l'analyse thermique différentielle

Le four de l'A. T. D. a été programmé en régime de température linéairement croissante avec une vitesse de $100^{\circ}C./heure$. Le tube laboratoire a été balayé avec l'hélium comme gaz porteur, le débit étant maintenu constant ($30 \frac{cm^3}{mn}$). La quantité de substance dans la nacelle en platine était de 35 mg. de perchlorate d'ammonium.

Conditions de l'analyse chromatographique de gaz émis

Comme les principaux produits de la décomposition sont, N_2 , O_2 , N_2O , NO , H_2O et Cl_2 , pour les détecter il fallait trouver une ou plusieurs colonnes capables de séparer ces produits en effectuant le maximum d'analyse au cours de la décomposition. D'après WILHIT (7) on peut séparer N_2 , O_2 , N_2O et H_2O à l'aide de deux colonnes successives.

a - Première colonne : longueur 180 cm. et 0,31 cm. de diamètre extérieur, avec remplissage de "Porapak - Q" (50 - 80 mesh).

b - Deuxième colonne : longueur 240 cm. et 0,31 cm. de diamètre extérieur, avec remplissage de "Porapak R" (50 - 80 mesh).

Malgré les nombreux essais effectués, nous avons constaté que les résultats obtenus n'étaient pas satisfaisants.

TRANCHANT (26) propose un montage à deux colonnes qui évite la programmation de la température pour l'étude du mélange H_2 , O_2 , N_2 , NO et N_2O . La première est montée entre l'introduction et la première branche du catharomètre et la deuxième entre les deux branches du catharomètre.

a - Première colonne : longueur 5 m. , diamètre intérieur - 0,4 cm. ; support - gel de silice, 22-23 AFNOR, lavé, activé à $110^\circ C$. ; phase - Triethanolamine (T. E. A.) 10 % ; poids de remplissage 53 g. ; température de la colonne - $+ 20^\circ C$.

b - Deuxième colonne : longueur 4 m. , diamètre intérieur 0,4 cm. ; absorbant - tamis moléculaires 5 A°, 22-23 AFNOR, lavés, activés 2h. 30 mn. à $400^\circ C$. ; poids de remplissage 29 g. ; température de la colonne $+ 15^\circ C$.

Avec ce montage nous avons réussi à détecter O_2 , N_2 et N_2O dans le mélange des produits de la décomposition (figure 4). L'oxyde d'azote NO n'a pas été décelé dans le mélange, bien qu'il ait été nettement identifié séparément.

Echantillon : NH_4ClO_4

Chromatographie : Aerograph.

Colonnes : 1) gel de silice + 10 % T.E.A. long 5 m.

2) Tamis Moléculaire 5 Å long 4 m.

T° colonne 1) 50°C

2) 29°C

T° Injecteur : 45°C.

T° Détecteur : 70°C.

Pression d'entrée : 4 bar.

Atténuation = 1

Gaz porteur - He

Volume injecté 1cm^3

Enregistreur - Honeywell

Sensibilité : 1 m. V.

Débit $30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mn.}}$

Débit circuit four A. T. D. $30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mn.}}$

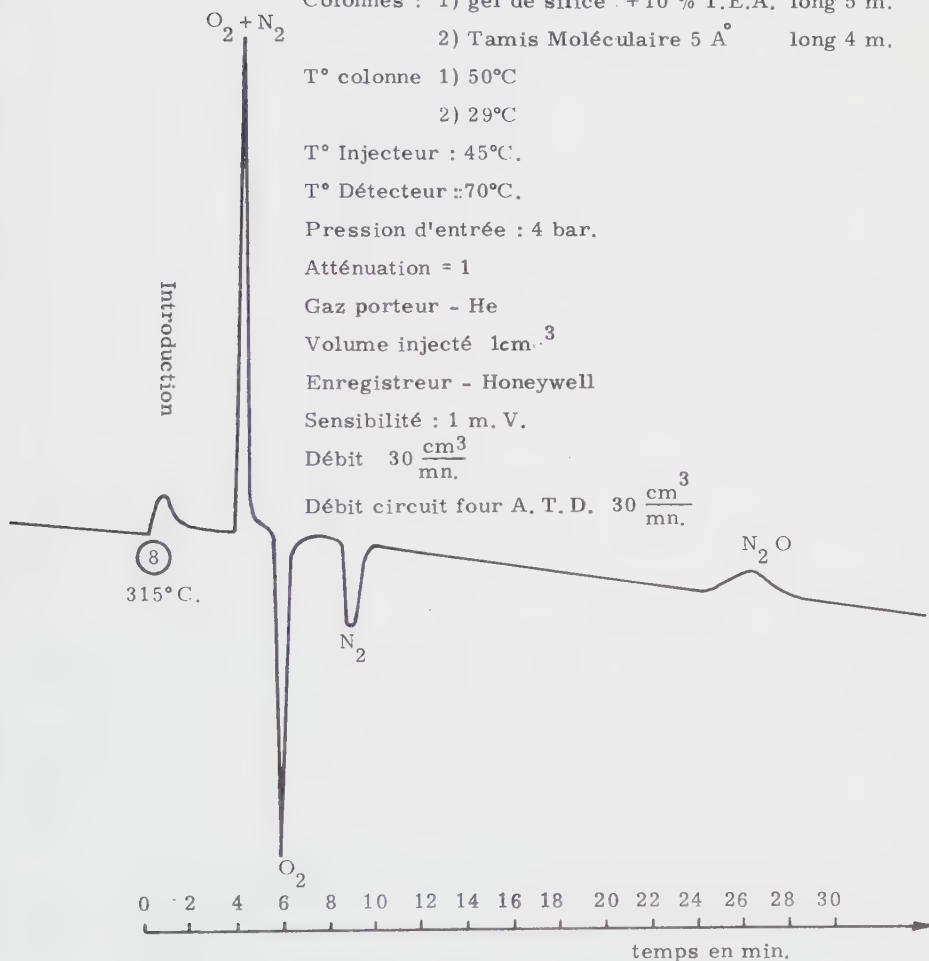


Figure 4 - Exemple de chromatogramme d'oxygène, d'azote et de protoxyde d'azote N_2O

Avant d'introduire le mélange du gaz dans le chromatographe, nous l'avons fait passer par un piège à neige carbonique - acétone. Le chlore et l'eau doivent être retenus.

Le temps d'une analyse dans ces conditions était d'environ 30 min. ce qui ne nous permettait de faire que deux ou trois prises d'essai sur les gaz issus de la pyrolyse du perchlorate d'ammonium pour le régime de chauffe adopté. Un des buts de notre travail était de suivre la décomposition du perchlorate d'ammonium en régime dynamique pour détecter les changements apportés en présence de catalyseur sur le bilan des gaz issus de la réaction. Il est clair que deux ou trois analyses par décomposition ne sont pas suffisantes pour nous permettre de tracer un bilan semiquantitatif des gaz émis en fonction de la température. Pour réduire le temps d'une analyse de 5 - 6 mn., ce qui a permis d'effectuer 10-15 analyses par décomposition, nous avons décidé de séparer l'analyse chromatographique en deux étapes :

Première étape : - Analyse chromatographique de l'oxygène et de l'azote seulement. Le mélange des gaz émis passe par un piège à azote liquide, tous les gaz sont piégés sauf l'oxygène et l'azote. La colonne a été remplie avec des tamis moléculaires 5 Å°, longueur 1,8 mètre (figure 5).

Deuxième étape : - Analyse chromatographique du N_2O seulement. Le mélange des gaz émis passe par un piège à neige carbonique - acétone. Tous les gaz sont piégés sauf l'oxygène, l'azote et l'oxyde d'azote N_2O . La colonne a été remplie avec du gel de silice imprégné avec la triéthanolamine à 10 %, la longueur - 1,4 mètre, a permis à l'oxygène et à l'azote de passer la colonne presque sans retard, et d'obtenir l'oxyde d'azote après 4 ou 5 mn. (figure 6).

2 - Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde ferrique.

L'influence de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) sur la décomposition

Echantillon : NH_4ClO_4
 Chromatographie - Aerograph.
 Colonne : Tamis Moléculaires 5 A° - 1,8 mètre
 T° colonne : 40°C.
 T° injecteur : 40°C.
 T° détecteur : 60°C.
 Pression d'entrée : 4 bar
 Atténuation : 1
 Gaz porteur : He
 Volume injecté : 1 cm^3
 Enregistreur : Honeywell
 Sensibilité - 1 mV.
 Débit : 30 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mm}}$
 Débit circuit four A. T. D. 30 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mm}}$

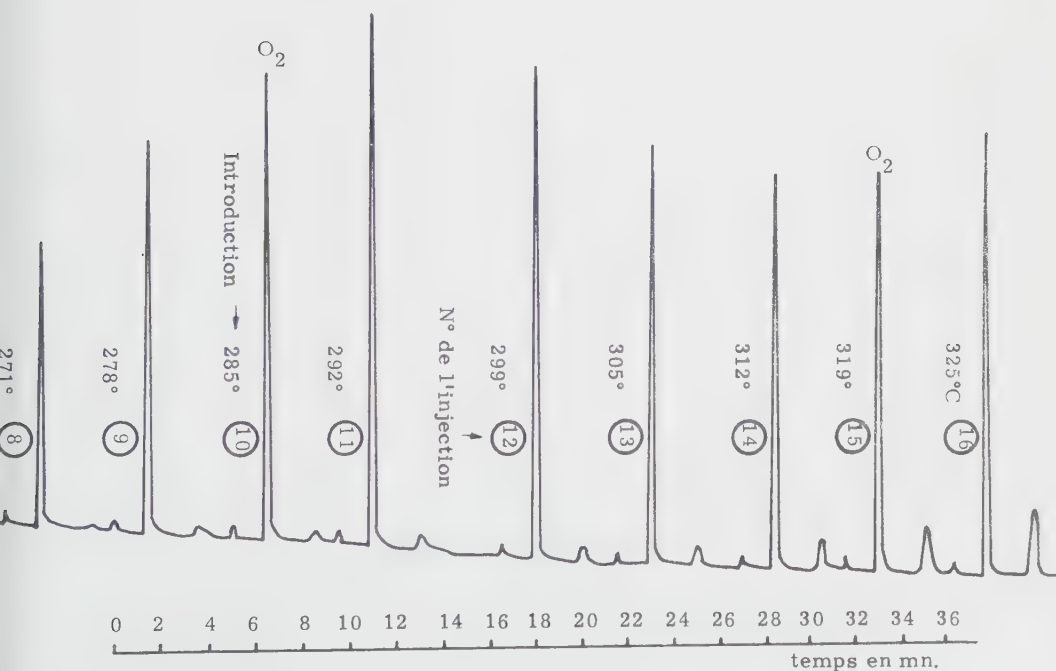


Figure 5 - Exemple de chromatogramme d'oxygène et d'azote.

Echantillon : NH_4ClO_4

Chromatographe - Aerograph. -

Colonne : Gel de silice + 10 % Triethanolamine 1,4 mètre

T° colonne : 40°C

T° injecteur : 40°C

T° détecteur : 60°C

Pression d'entrée : 4 bar

Atténuation = 1

Gaz porteur : He

Volume injecté : 1 cm^3

Enregistreur : Honeywell

Sensibilité 1 m. V.

Débit 30 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mn.}}$

Débit circuit four A.T.D. 30 $\frac{\text{cm}^3}{\text{mn.}}$

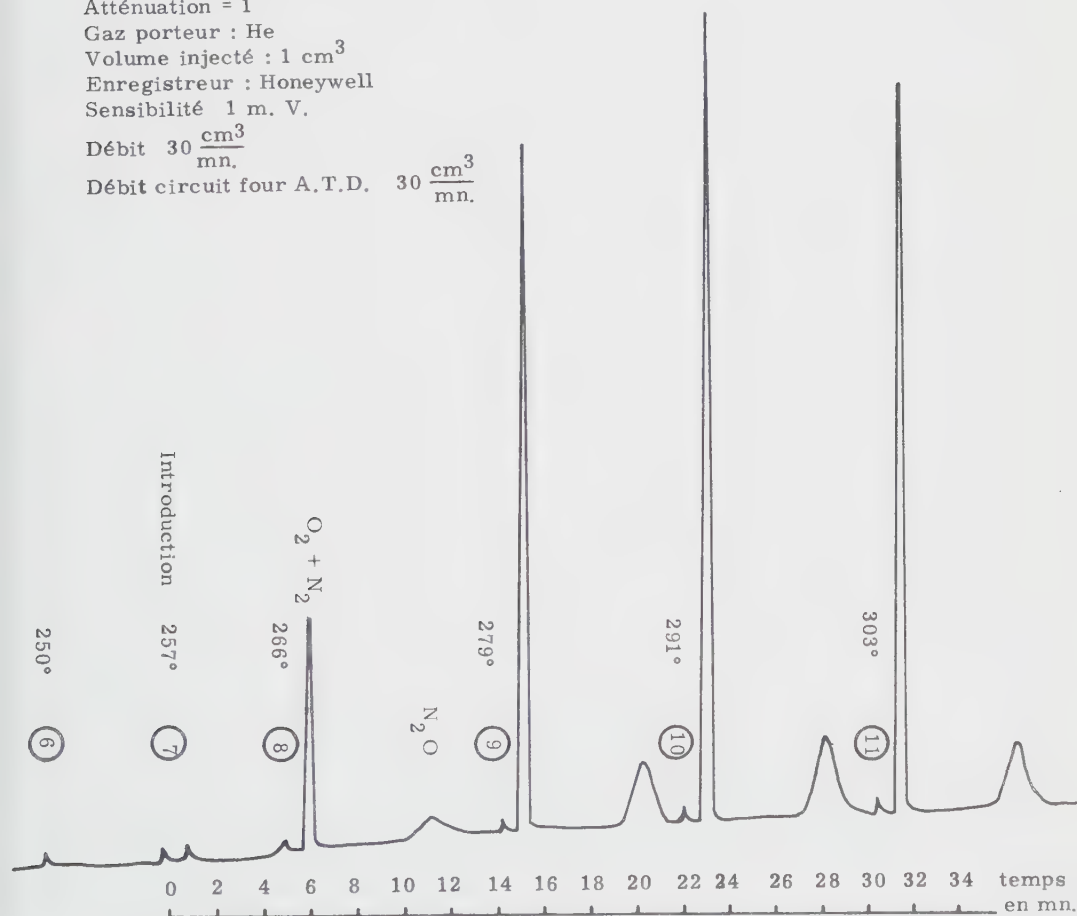


Figure 6 - Exemple de chromatogramme pour l'analyse du protoxyde d'azote N_2O

du perchlorate d'ammonium a été déjà le sujet de plusieurs travaux de recherche (2 - 15 - 20 - 22 - 27 - 28 - 29). Il a été démontré que l'oxyde de fer est un catalyseur positif, même s'il faut le qualifier de faible. Cet oxyde influence la cinétique de la décomposition au-dessus de 240°C. et cette décomposition est complète à 270 - 280°C. Notons que KURATINI (29) a signalé que l'oxyde de fer est inefficace dans toute la gamme de température.

Notre but a été de préciser le mécanisme de la décomposition en nous intéressant à l'examen du résidu pris après arrêt de réaction à différents taux de transformation. Par l'analyse chromatographique des gaz émis nous avons le désir de mettre en évidence un éventuel changement dans les produits de décomposition.

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique du mélange de perchlorate d'ammonium avec l'oxyde de fer (17 %) d'une part, et les courbes du perchlorate d'ammonium pur d'autre part, montrent une différence considérable relative à la température de fin de décomposition. Les courbes sont communes jusqu'à 240°C., le mélange se décompose complètement à 280-290°C., tandis que pour le perchlorate d'ammonium pur c'est vers 330-340°C. que s'achève la réaction (figure 7). Le poids du résidu à la fin de la décomposition correspondait au poids d'oxyde de fer dans le mélange.

L'analyse thermique différentielle comme l'analyse thermogravimétrique révèle que les effets thermiques du même mélange se manifestent dans un domaine de température inférieur à celui relatif au perchlorate d'ammonium pur (figures 8 et 10).

Aucune réaction chimique entre le perchlorate d'ammonium et les produits de décomposition et l'oxyde de fer n'a été suspectée. De nombreux essais d'arrêt de la réaction à différents taux de décomposition et les analyses de résidus par la diffraction des rayons X n'ont donné que des spectres du mélange perchlorate d'ammonium et oxyde de fer. A la

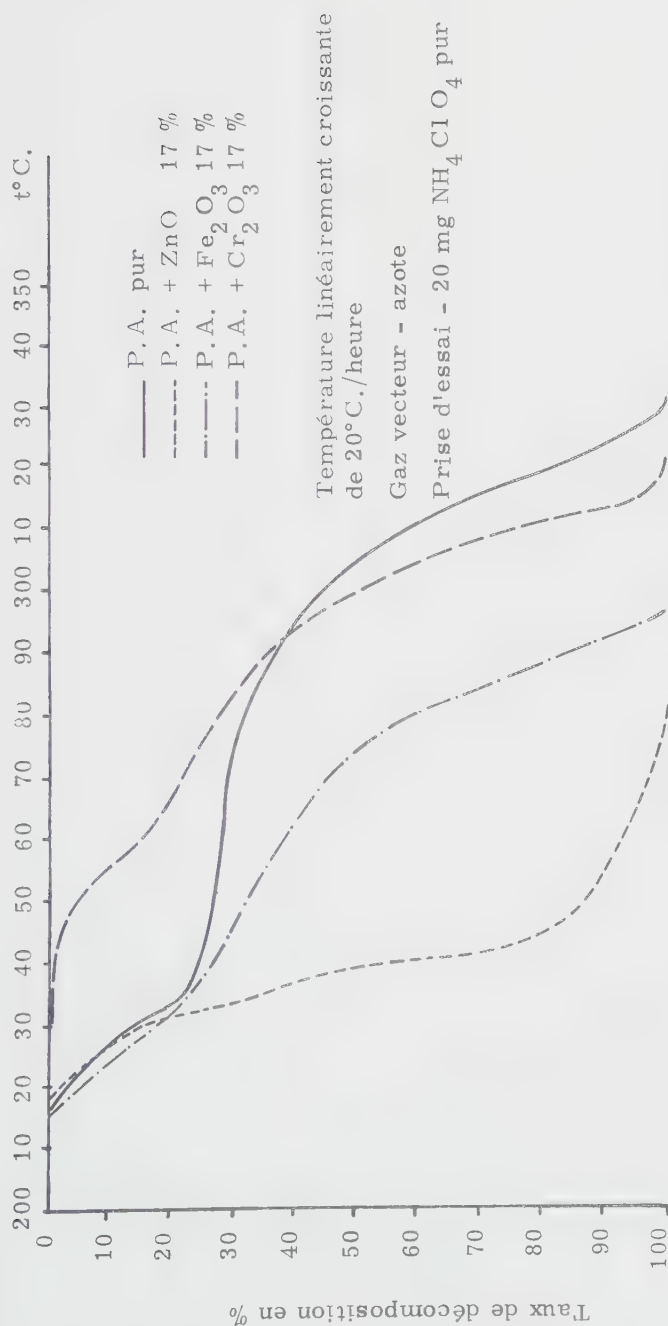


Figure 7 - Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxydes
 Courbes d'A. T. G. Vitesse de chauffe 20°C./heure.

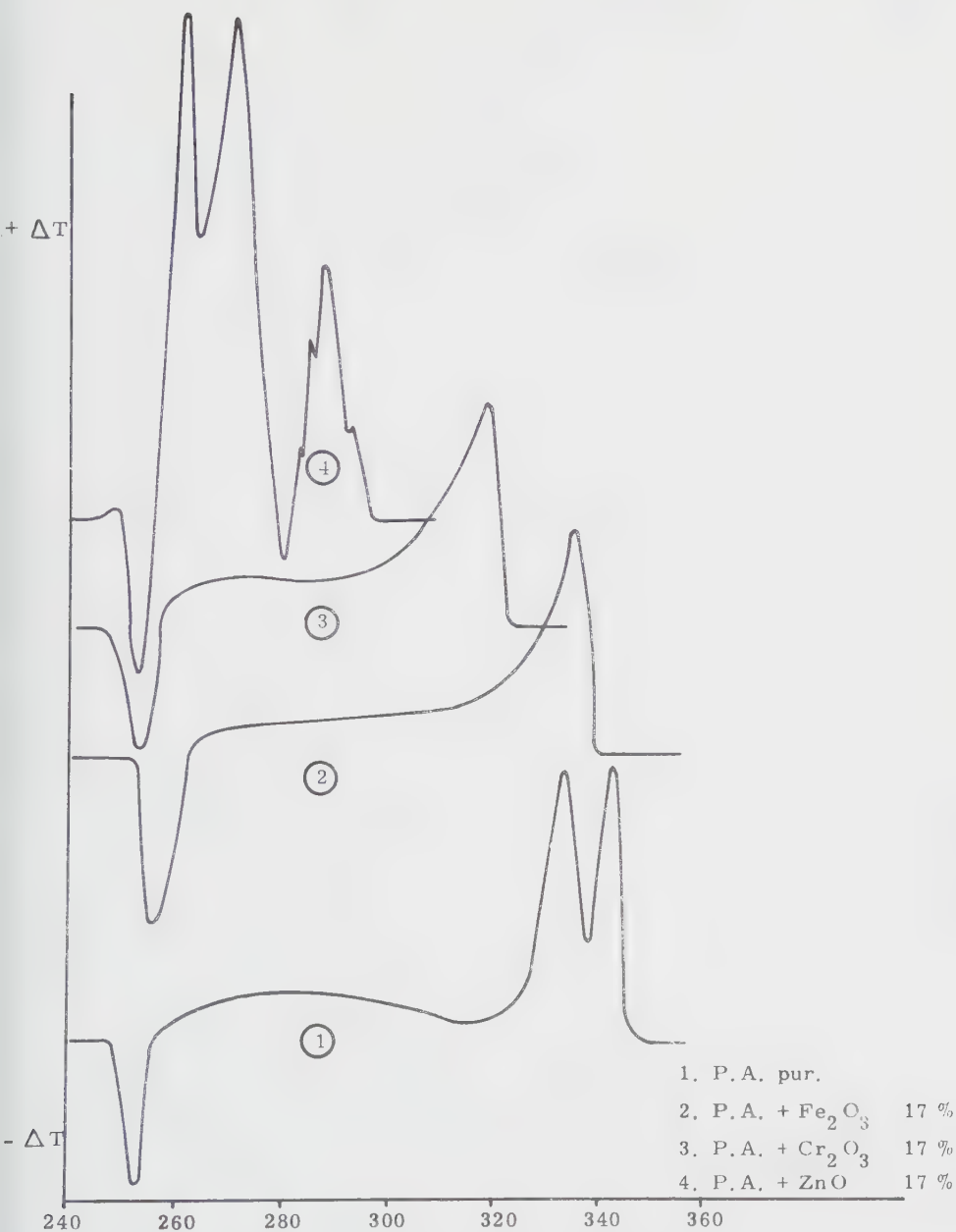


Figure 8 - Courbes d'A. T. D. Vitesse de chauffe 85°C./heure
 Courant d'hélium - débit $30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mn}}$

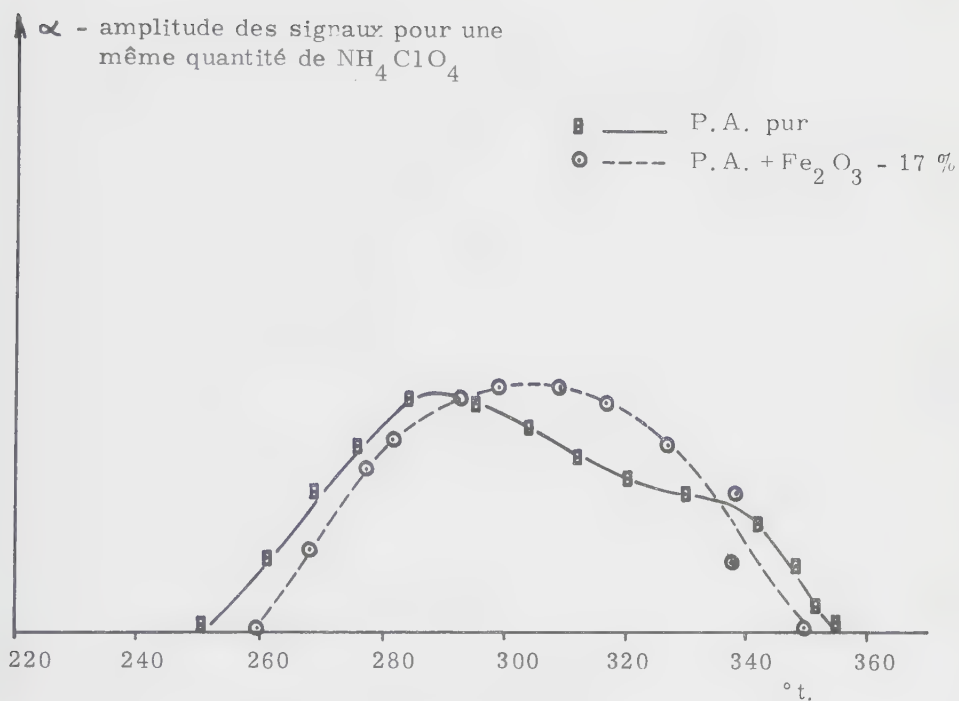


Figure 9 - Dégagement de protoxyde d'azote N_2O

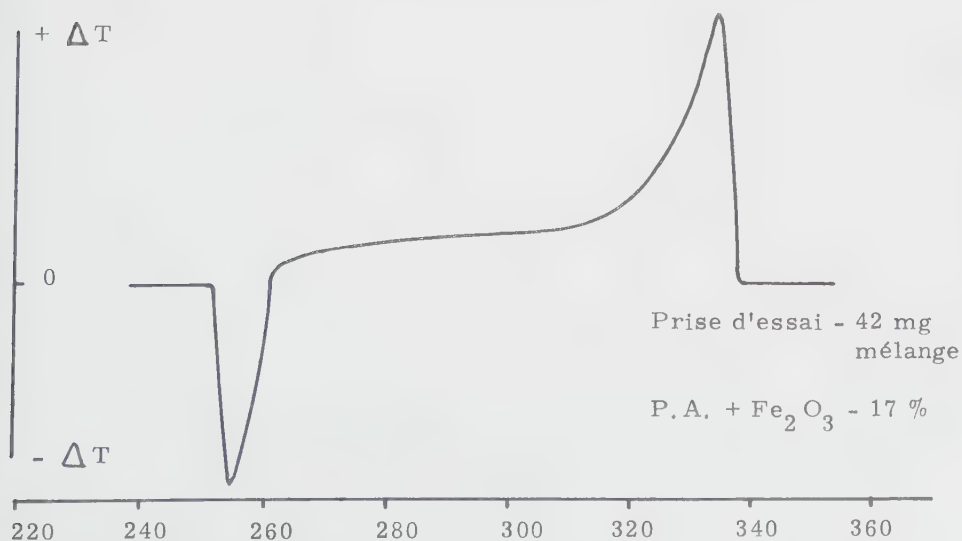


Figure 10 - Courbe d'A. T. D. Vitesse de chauffe $85^\circ\text{C. / heure}$

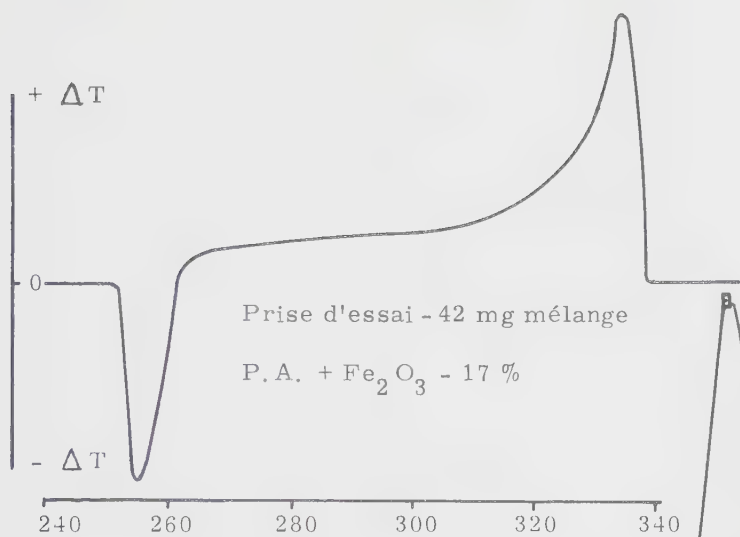


Figure 10 - Courbe d'A. T. D. Vitesse de chauffe
85°C. /heure

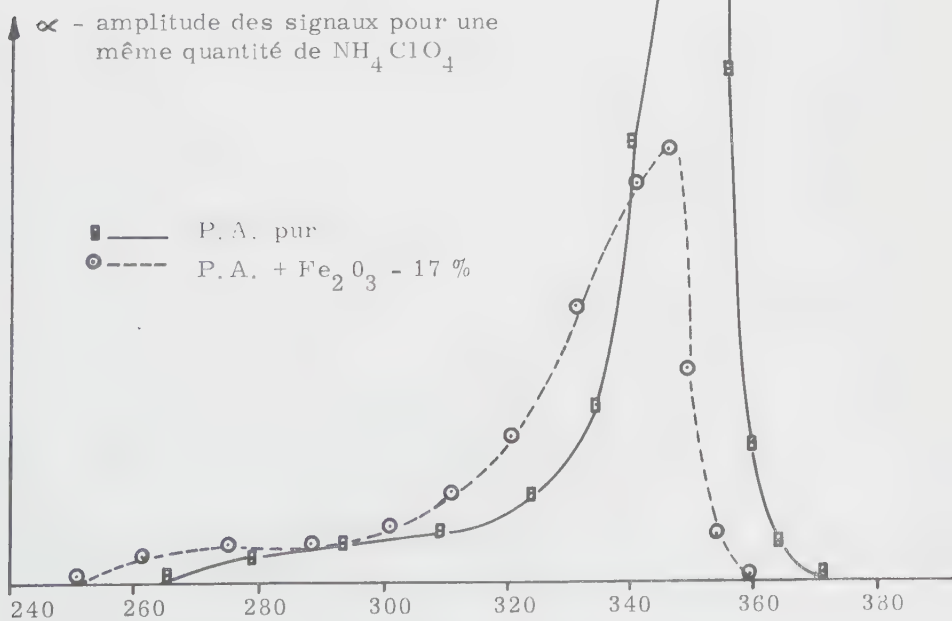


Figure 11 - Dégagement d'azote N_2

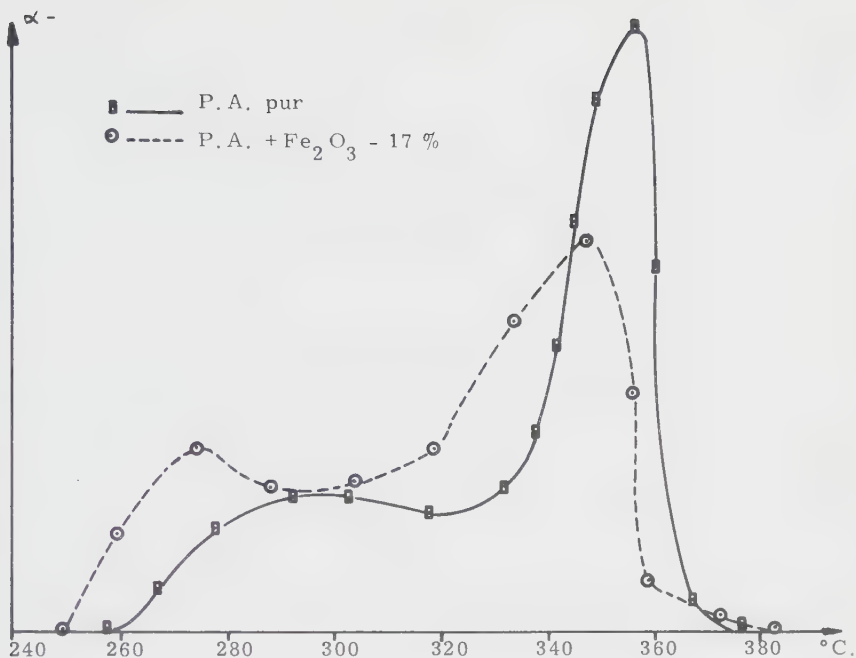


Figure 12 - Dégagement d'oxygène O_2

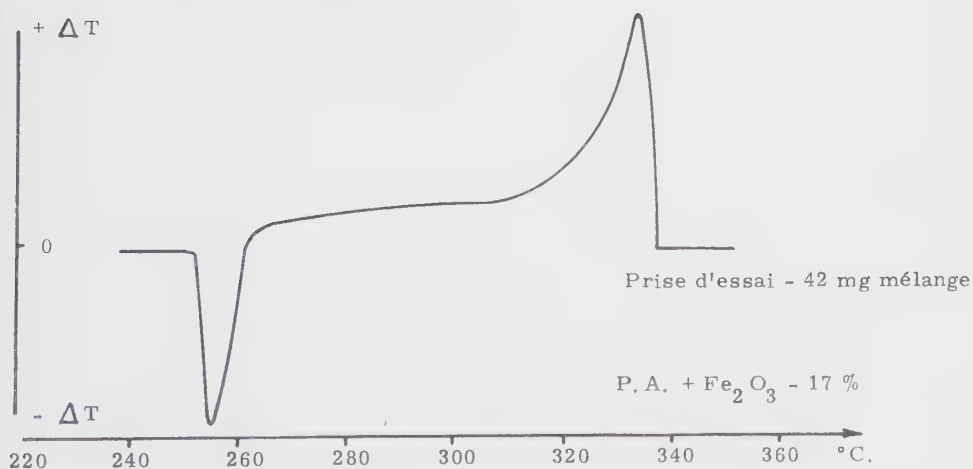


Figure 10 - Courbe d'A. T. D. Vitesse de chauffe - $85^\circ\text{C. / heure}$

fin de la décomposition le spectre de rayons X du résidu était identique à celui de l'oxyde de fer pur.

SHMAGIN et SHIDLOVSKII (27) ont constaté qu'en présence de Cr_2O_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 , NiO ou de Cu_2O la quantité de protoxyde d'azote diminue et qu'il n'y a un accroissement relatif de la quantité d'oxyde NO .

Comparant les résultats obtenus par l'analyse chromatographique de la décomposition du perchlorate d'ammonium pur et du mélange avec 17 % d'oxyde de fer nous avons constaté que :

- a - dans les deux cas la quantité de protoxyde d'azote est pratiquement semblable (figure 9).
- b - il se dégage relativement plus d'azote du perchlorate d'ammonium pur que du mélange $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ après 340°C . (figure 11).
- c - il y a plus d'oxygène libéré par le perchlorate d'ammonium pur que par le mélange après cette même température (figure 12).

La perturbation apportée par la présence de Fe_2O_3 est plus marquée lorsque l'on considère le bilan relatif à l'oxygène que si l'on examine celui de N_2 ou de N_2O .

La diminution des quantités d'oxygène et d'azote est en accord avec les conclusions de SHMAGIN et SHIDLOVSKII, mais non la constance de la quantité de N_2O produit avec et sans catalyseur.

Avec les colonnes en acier inoxydable utilisées nous n'avons pas détecté l'oxyde d'azote NO dans les gaz émis. Nous avons essayé de saturer la colonne avec l'oxyde d'azote en faisant passer le gaz pendant 30 minutes. Dès que la ligne de base s'est stabilisée, nous avons injecté l'oxyde d'azote. Les résultats obtenus n'étaient pas reproductibles quant à la hauteur du pic comparée à la quantité introduite. Nous pouvons dire

par ailleurs que la présence simultanée de gaz tels que NO , Cl_2 , H_2O peut conduire à d'autres produits par réactions entre eux.

3 - Décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de zinc.

SOLYMOSI et REVESZ (30) ont trouvé que l'oxyde de zinc est un catalyseur très positif. L'énergie d'activation est constante et de l'ordre de $32 \frac{\text{K. cal}}{\text{mole}}$ pour le domaine de température compris entre 200° et 300°C . Cet oxyde augmente la décomposition de 29 % à 80 % environ. Le rôle de l'oxyde de zinc serait dû à l'abaissement du point de fusion du perchlorate d'ammonium. La présence d'un sel soluble dans l'eau dans le résidu confirme la réaction chimique entre le perchlorate d'ammonium et l'oxyde de zinc, ou entre les produits de pyrolyse de NH_4ClO_4 et ZnO .

L'efficacité de cet oxyde a été étudiée par plusieurs chercheurs et les travaux suivants (22 - 27 - 28 - 29 - 30) sont les plus importants. Certains ne décèlent pas nettement une réaction chimique entre le catalyseur ZnO et les produits formés.

BOLDYREVA et MOZZHOVA (22) ont observé aussi la liquéfaction du mélange perchlorate d'ammonium et oxyde de zinc et par l'examen des spectres infra-rouges des résidus ils ont supposé la formation du perchlorate de zinc.

Les analyses thermogravimétriques du mélange perchlorate d'ammonium et oxyde de zinc (17 %) ont montré un aspect tout à fait différent de la décomposition du perchlorate d'ammonium (figure 7). Avec une vitesse de chauffe de 25°C. /heure environ le mélange est décomposé à 80 % à $245\text{-}250^\circ\text{C}$. tandis que pour le même pourcentage de décomposition le perchlorate d'ammonium l'est à $320\text{-}330^\circ\text{C}$. A la fin de la réaction thermique nous avons trouvé que la masse du résidu correspondait à celle de l'oxyde de zinc dans le mélange. Le spectre du résidu, après la décomposition totale, obtenu par les rayons X était celui de l'oxyde de zinc.

Pour mettre en évidence l'influence éventuelle de la quantité de catalyseur sur la vitesse de la décomposition nous avons répété une série d'analyses thermogravimétriques avec 2 % d'oxyde de zinc dans le mélange. Les courbes sont absolument identiques dans les deux cas.

Suspectant que la nacelle en platine pouvait prendre part à la catalyse, bien que de faible surface efficace, nous avons effectué une série d'analyses thermogravimétriques en utilisant une nacelle en verre. Résultat : la platine n'est pas un catalyseur pour cette réaction, du moins lorsque son état de division n'est pas important.

Les points de contact entre le perchlorate d'ammonium et l'oxyde de zinc n'ont pas d'influence sur la vitesse de décomposition. La réaction est apparemment hétérogène au départ et du type solide gaz, elle devient vraisemblablement homogène après la fusion du mélange. En effet, nous avons fait des comprimés de perchlorate d'ammonium et d'oxyde de zinc (17 %) sous pression de 5 tonnes/cm² (22) (23). Le comprimé a été broyé en poudre fine et soumis à l'analyse thermogravimétrique. Les courbes sont tout à fait semblables à celles des mélanges précédents. Par ailleurs, l'effet catalytique a été comparé entre catalyseurs de différentes sources ayant subi des traitements différents :

- a - Oxyde de zinc "Prolabo" R. P. (cf. précédemment)
- b - Oxyde de zinc préparé à partir de $\text{Zn}(\text{SO}_4)$ à 900°C. pendant 18 heures sous courant d'azote.
- c - Oxyde de zinc "Prolabo" chauffé à 800°C. pendant 18 heures sous un vide de 1 torr. environ.

Comparant les courbes de l'A. T. G. , nous avons constaté sans ambiguïté que celles-ci sont identiques.

D'après les résultats des essais décrits ci-dessus, nous avons conclu que la réaction est de nature chimique et que si l'oxyde de zinc influence la réaction, c'est vraisemblablement essentiellement par la formation d'un eutectique dans le milieu $\text{NH}_4\text{ClO}_4 - \text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

Les mélanges soumis aux analyses thermogravimétriques précédentes ont été examinés par analyse thermique différentielle. Les courbes obtenues montrent aussi que "l'histoire" du catalyseur ou la quantité de celui-ci n'influencent pas le caractère de la réaction.

Cherchant à préciser plus avant le mécanisme de la réaction nous avons effectué plusieurs analyses par diffraction des rayons X, par spectrométrie infra-rouge et par des examens au microscope électronique sur le résidu à différents degrés de la décomposition.

Le mélange réactionnel a été trempé à 240-250°C. après 35-40 % décomposition. L'aspect du résidu était identique à celui du mélange de départ. La diffraction des rayons X a montré un spectre identique à celui du perchlorate d'ammonium pur. L'absence dans le spectre de ce mélange des raies caractéristiques de l'oxyde de zinc pourrait être expliquée par la présence d'une phase amorphe aux rayons X (figure 13 c).

Un deuxième point d'arrêt de la décomposition a été choisi à 280°-285°C. Le résidu dans la nacelle était fondu avec une couleur faiblement jaune. Le résidu broyé a de même été soumis à l'analyse radio-cristallographique et le spectre obtenu était tout à fait différent de celui du mélange de départ.

D'après les distances interréticulaires mesurées on a montré qu'il s'agissait de perchlorate de zinc hexahydraté : $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (figure 13 d). Le spectre infra-rouge était aussi différent de celui du mélange d'origine. ($\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ZnO}$). Notons qu'aucune précaution n'a été prise pour isoler le perchlorate anhydre parce qu'il est plus facile de caractériser l'hexahydrate.

Pour vérifier que le résidu est le perchlorate de zinc, nous avons préparé quelques grammes de perchlorate de zinc hexahydraté (31). Le spectre de rayons X du perchlorate de zinc ainsi obtenu est identique à celui du résidu (tableau 1).

Figure 13 Spectres de rayons X

13e) $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ préparé

13d) Résidu à 280°C.

13c) Résidu à 245°C.

13b) Mélange $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ZnO}$.

13a) ZnO d'origine

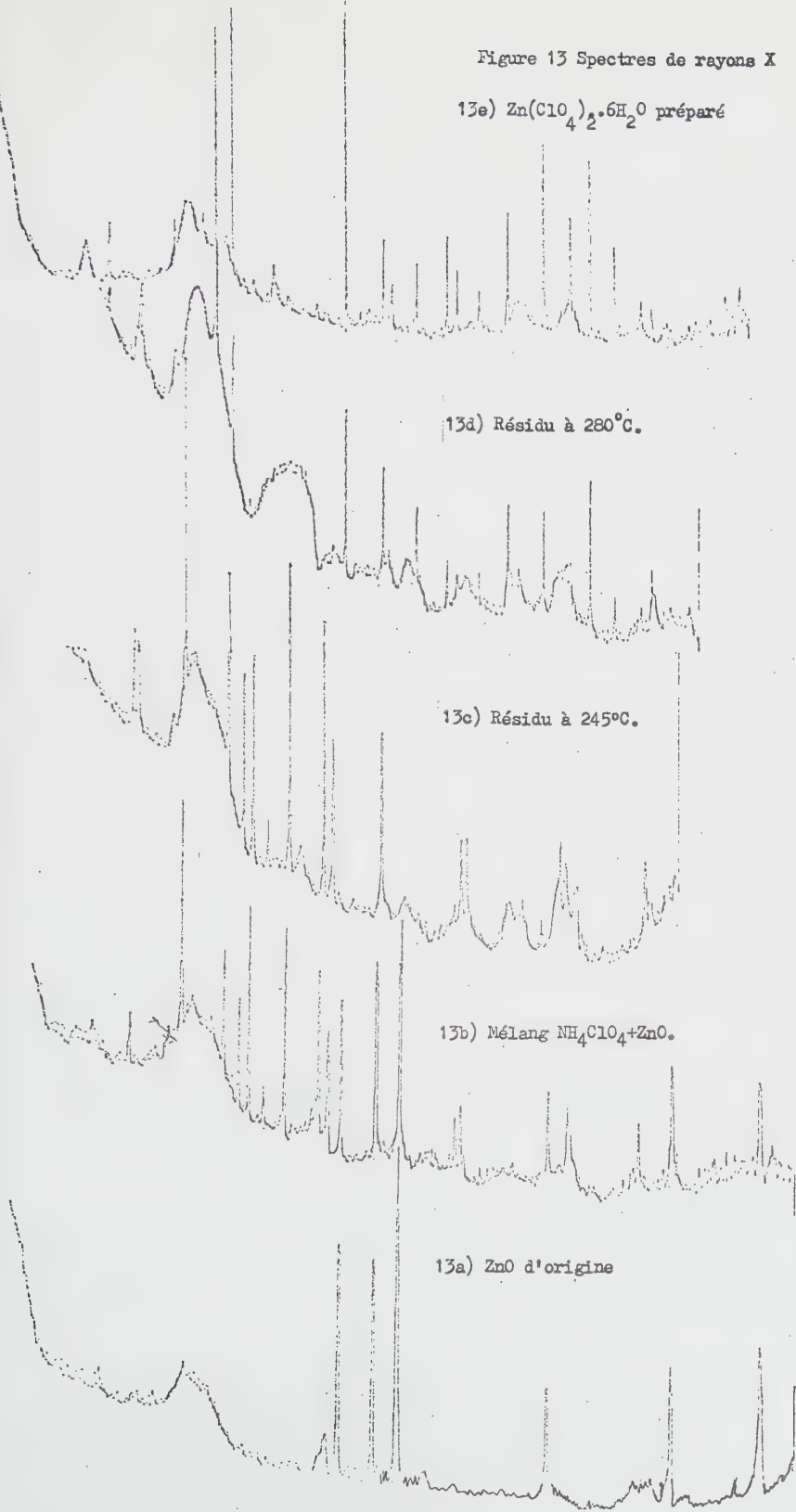
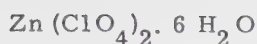


Tableau 1



Résidu *		ASTM 6-197		Préparé	
d_{A°	I/I_0	d_{A°	I/I_0	d_{A°	I/I_0
6,73	25	6,75	6	6,73	25
4,82	25	4,85	10	4,84	25
		4,34	5		
4,10	75	4,12	63	4,11	75
3,88	100	3,89	100	3,88	100
		3,63	2		
		3,39	2		
		3,12	1		
		3,04	2		
2,82	75	2,82	63	2,82	75
		2,65	1		
2,59	50	2,59	6	2,59	50
		2,54	2		
2,42	35	2,42	10	2,42	35
2,28	35	2,28	10	2,28	35

* Résidu prélevé à 275°C. (mélange initial $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ZnO}$ 17 %)

Au fur et à mesure que la température croît le perchlorate de zinc se transforme en oxyde de zinc. Le résidu de la fin de la décomposition a donné un spectre de rayons X identique à celui de l'oxyde de zinc.

Les courbes obtenues par l'analyse chromatographique de la décomposition du mélange sont très nettement différentes de celles relatives au perchlorate d'ammonium et de celles des mélanges oxyde de fer-

perchlorate d'ammonium ou oxyde de chrome - perchlorate d'ammonium.

Les conclusions sont les suivantes :

- a - Le dégagement de protoxyde d'azote est très rapide et s'effectue dans un domaine de température s'étendant de 240° à 290°C . (figure 14).
- b - Tout l'azote est libéré aussi entre 240° et 290°C . Dans ce domaine de température le perchlorate d'ammonium pur et les mélanges avec l'oxyde de fer ou l'oxyde de chrome ne dégagent que des quantités minimales d'azote (figure 15). Par ailleurs, le dégagement d'azote se fait en deux étapes avec un ralentissement net à 280°C . pour les expériences réalisées en régime de température linéairement croissante de $85^{\circ}\text{C}/\text{heure}$.
- c - L'émission d'oxygène se fait essentiellement en deux étapes. Une grande quantité est libérée entre 240° - 290°C . et une plus petite quantité entre 290° et 340°C . (figure 16).

La deuxième étape de décomposition du mélange perchlorate d'ammonium-oxyde de zinc présente une particularité qui n'est pas rencontrée dans la décomposition des autres mélanges examinés par ailleurs. L'émission d'oxygène et l'existence du perchlorate de zinc à la température de 280° - 290°C . nous a fait penser que la deuxième étape du dégagement d'oxygène est due à la décomposition du perchlorate du zinc. L'analyse thermogravimétrique du perchlorate de zinc a prouvé qu'il se décomposait bien dans ce domaine de température (figure 17).

Cette décomposition lente du perchlorate de zinc est une explication pour le ralentissement de la décomposition du mélange perchlorate d'ammonium plus oxyde de zinc après 80 % de transformation.

Suivant les produits de décomposition on peut diviser grossièrement la réaction en deux : (pour les expériences d'A. T. D. et d'A. G. E.)

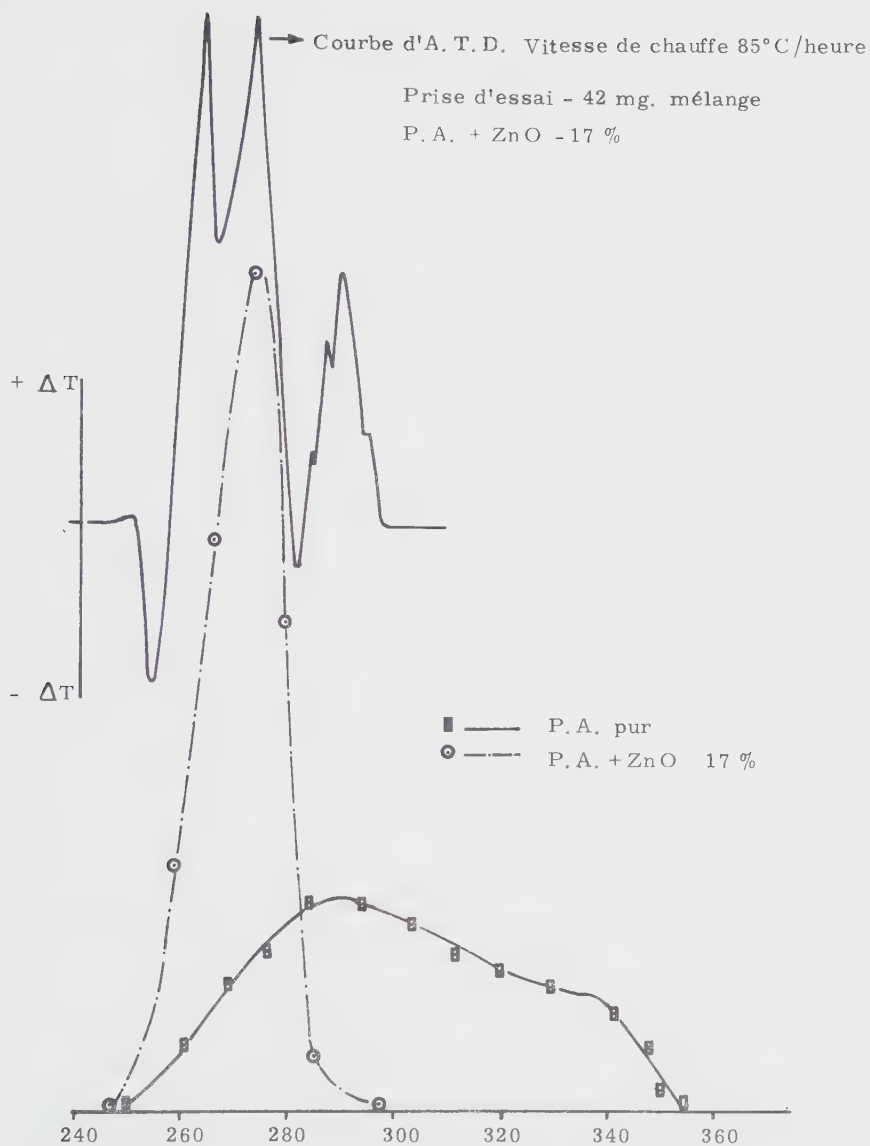


Figure 14 - Dégagement de protoxyde d'azote N_2O

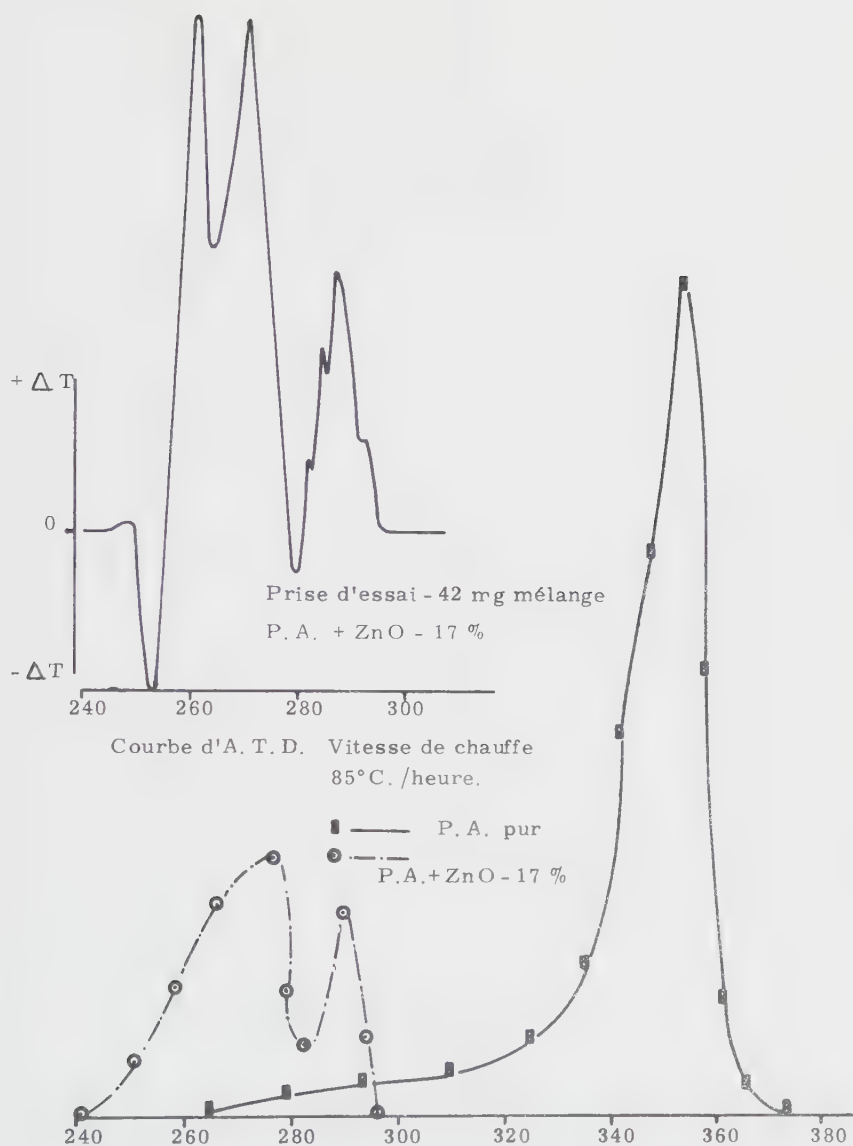


Figure 15 - Dégagement d'azote N_2

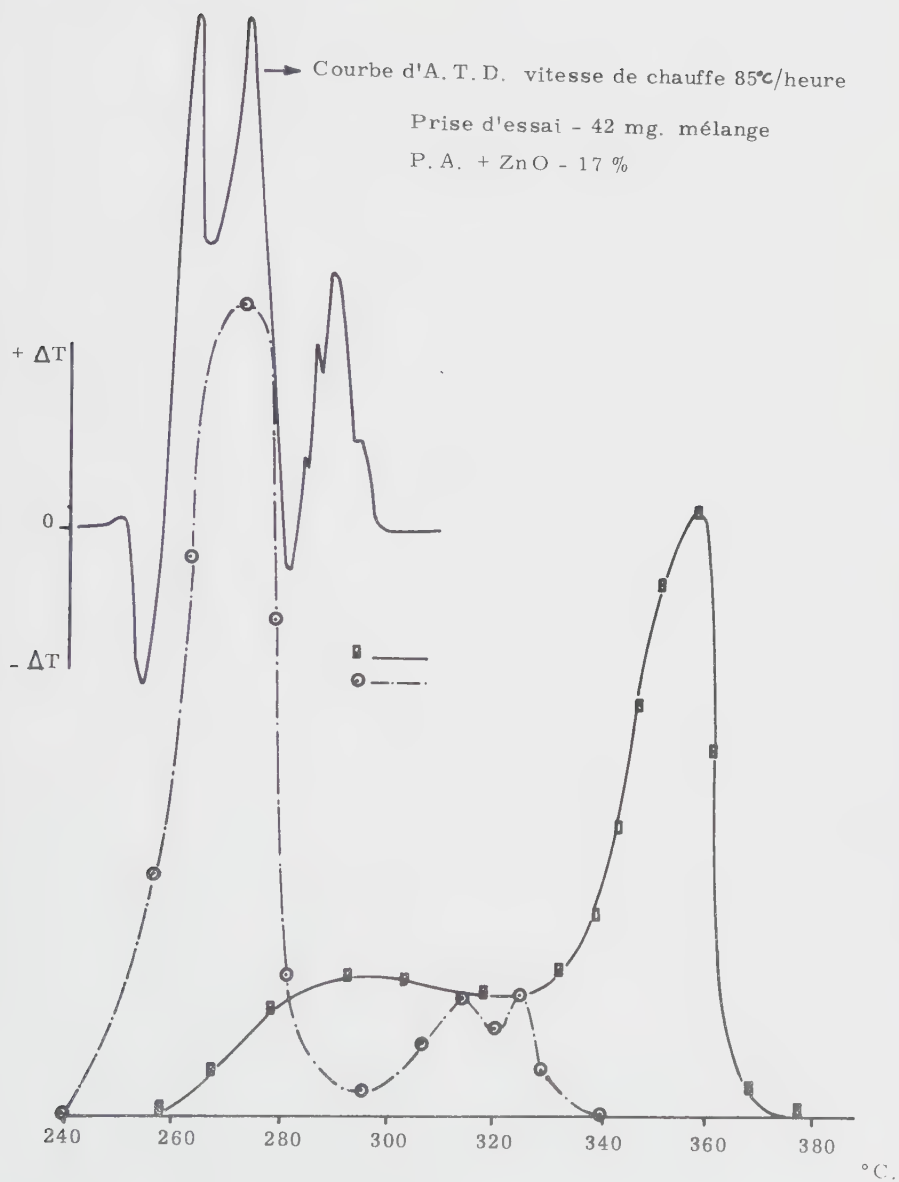


Figure 16 - Dégagement d'oxygène

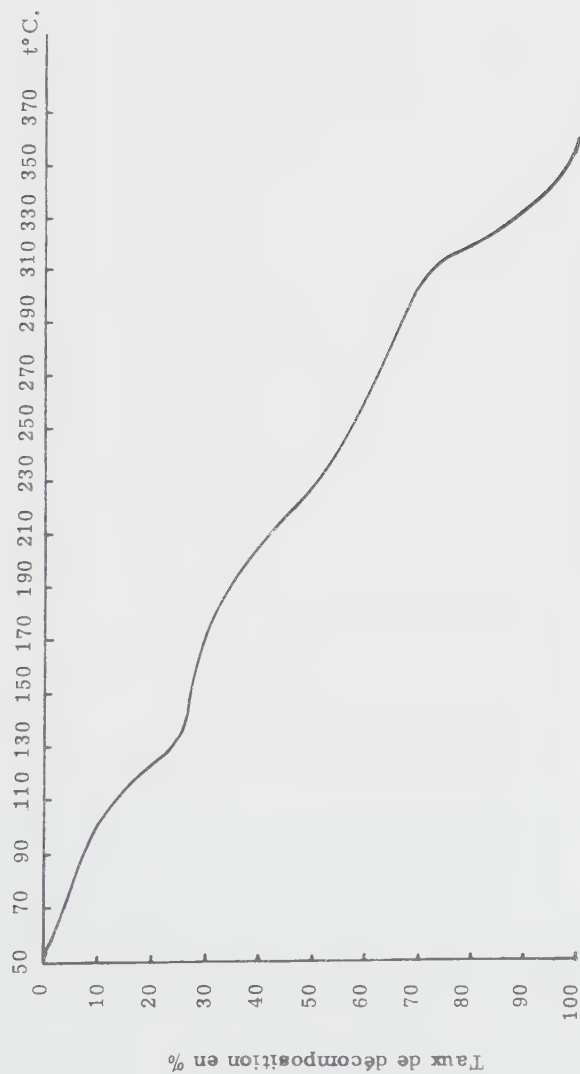


Figure 17 - Décomposition du perchlorate de zinc hexahydraté $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 Courbe d'A. T. G. - Vitesse de chauffe 45°C./heure - Gaz vecteur - azote
 Pèse d'essai: 25 mg. $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

- 1 - Le domaine de 240°-295°C. - les produits de la réaction provenant essentiellement du perchlorate d'ammonium.
- 2 - Le domaine au-dessus de 295°C. - les produits provenant de la décomposition de $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$.

A la lumière de ce qui précède, il est difficile de faire une comparaison entre la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium pur ou avec des oxydes de métaux de transition qui ne réagissent pas apparemment avec le perchlorate d'un côté, et le mélange perchlorate-oxyde de zinc d'un autre côté, qui lui conduit à des réactions chimiques entre ZnO et les gaz issus de la pyrolyse. La formation d'un milieu fondu est certainement responsable de l'augmentation de la vitesse de décomposition du perchlorate d'ammonium jusqu'à 295°C., la formation d'un perchlorate stable $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$ conduit ensuite à un ralentissement du processus général de décomposition. Finalement, nous devons attribuer à ZnO un "effet catalytique indirect", l'effet principal étant dû à la formation du perchlorate de zinc.

La mise en évidence de l'intervention de l'oxyde de zinc dans un ou plusieurs actes chimiques est par ailleurs illustrée par les résultats obtenus en microscopie électronique. La figure 18 donne une idée de l'aspect de l'oxyde de zinc le plus couramment utilisé dans nos expériences (ZnO PROLABO). Il s'agit de grains élémentaires en forme de plaquettes apparemment monocristallines, dont les contours sont le plus souvent bien définis. Cet échantillon soumis à un régime de chauffe identique à celui adopté pour les expériences sur les mélanges perchlorate d'ammonium - oxyde de zinc ne subit pas de frittage sensible comme le montre la figure 19. Mais l'oxyde de zinc provenant de la pyrolyse de $\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{ZnO}$ (17 %) se présente sous la forme d'agrégats plus ou moins importants sur les bords desquels on distingue bien parfois les grains élémentaires (figure 20). Les changements dans l'habitus et la texture de l'oxyde de zinc prouvent une fois de plus, la participation chimique de l'oxyde. Le



Figure 18. Oxyde de zinc ZnO "Prolabo".



Figure 19. Oxyde de zinc fritté.

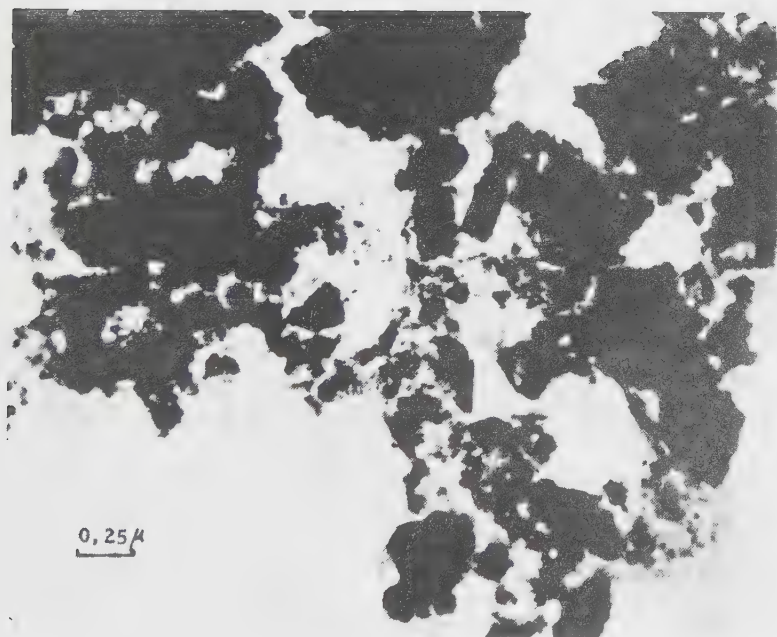


Figure 20. Oxyde de zinc - résidu.

nouvel aspect de l'oxyde de zinc est en accord avec sa formation à partir d'un milieu fondu : en effet ce mode de formation ne favorise pas l'édification de cristallites orientés comme dans certaines réactions $\longrightarrow$ Solide $\longrightarrow$ Solide + Gaz., qui évoluent sans passer par un milieu fondu (certains processus de deshydratation ou de deshydroxylation par exemple).

4 - Décomposition thermique du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de chrome.

L'oxyde de chrome est un des catalyseurs qui influence le plus la décomposition thermique du perchlorate d'ammonium (15 - 18 - 27 - 28 - 29 - 32). Le caractère de ce catalyseur est très voisin de celui de l'oxyde de fer. Nous avons complété les observations précédentes par une série d'essais sur des mélanges perchlorate d'ammonium - oxyde de chrome (NH_4ClO_4 - Cr_2O_3 - 17 %).

L'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle et l'analyse chromatographique des gaz émis sont représentées sur les figures 7, 8, 21, 22, 23.

En comparant ces figures avec celles qui représentent la décomposition du perchlorate d'ammonium en présence d'oxyde de fer on observe une analogie dans l'effet catalytique exercé par les deux oxydes, Fe_2O_3 et Cr_2O_3 dans tout le domaine de température.

Notons que SHIDLOVSKII, SHMAGIN et BULANOVA (28) ont constaté qu'en présence d'oxyde de chrome la décomposition est influencée au-dessus de $240^\circ\text{C}.$, ce que montrent nos courbes d'analyse thermogravimétrique.

ROSSER, INAMI et WISE (15) ont trouvé que le chrome III dans le catalyseur chromite de cuivre est oxydé en chrome IV. Nous avons aussi recherché un changement du chrome III en chrome VI en arrêtant la réaction à différents stades de la décomposition et en effectuant l'analyse du résidu par diffraction des rayons X. De nombreuses analyses n'ont pas

permis d'observer un changement du spectre, pourtant deux essais ont mis en évidence des raies n'appartenant pas au mélange $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{ClO}_4$. Il nous faut, par ailleurs, donner les observations suivantes : la décomposition des mélanges ($\text{NH}_4\text{ClO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$) conduit à la formation de vapeurs rouges condensables sur les parties froides du tube laboratoire et sur l'alumine amorphe de la nacelle de référence d'analyse thermique différentielle, l'identification de ce condensat aurait pu être entreprise par spectrométrie infra-rouge. Cette vapeur n'a pas été décelée dans les autres cas étudiés. Dans le condensat, on isole un produit cristallisé jaune orange où l'on caractérise le Cr VI.

Notre investigation sur ces mélanges est donc très incomplète. Du point de vue chimique, on sait que Cr_2O_3 (comme Fe_2O_3) réagit diversement suivant les conditions de préparation. Au contact de l'air ou dans une atmosphère oxydante Cr_2O_3 donne des oxydes supérieurs de composition discutée aux environs de 300°C . Enfin, il est signalé la formation de chlorure de chromyle CrO_2Cl_2 par action du chlore humide sur Cr_2O_3 . Ces données doivent conduire à une étude de l'influence de la morphologie du catalyseur dans le processus de décomposition du perchlorate d'ammonium avant de conclure à la non intervention du Fe_2O_3 ou de Cr_2O_3 dans des réactions chimiques avec le perchlorate d'ammonium ou ses produits de dégradation. Récemment, nous avons eu connaissance des travaux de BURCAT et de ses collaborateurs qui arrivent à la conclusion qu'en présence de chlorure de potassium, le Cr III de Cr_2O_3 est oxydé en Cr VI, ils excluent ce passage en l'absence de KCl (36), leurs résultats et nos observations sont finalement différents.

D - DECOMPOSITION DU DIPERCHLORATE D'HYDRAZINE

Une série d'analyses thermogravimétriques du diperchlorate d'hydrazine pur et des mélanges avec l'oxyde de fer, l'oxyde de zinc et l'oxyde de chrome a été effectuée. La vitesse de chauffe était de $25^\circ\text{C}/\text{heure}$

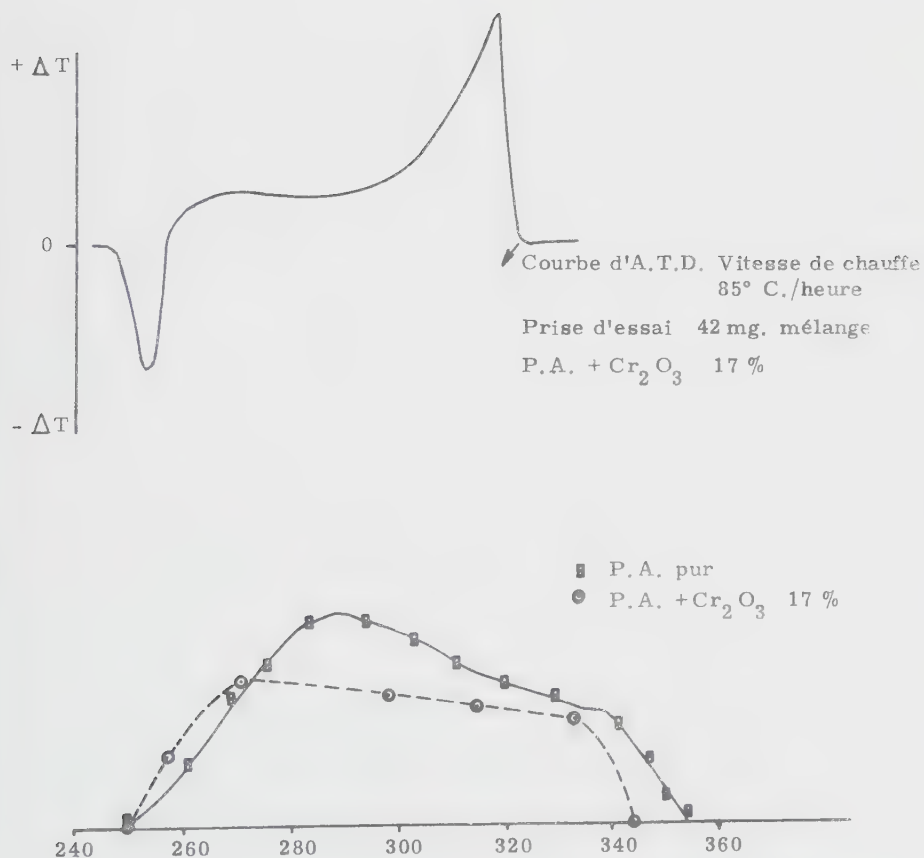


Figure 21 - Dégagement de protoxyde d'azote N_2O

Courbe d'A. T. D. Vitesse de chauffe 85° C. /heure

↑ Prise d'essai - 42 mg mélange

P. A. + Cr_2O_3 - 17 %

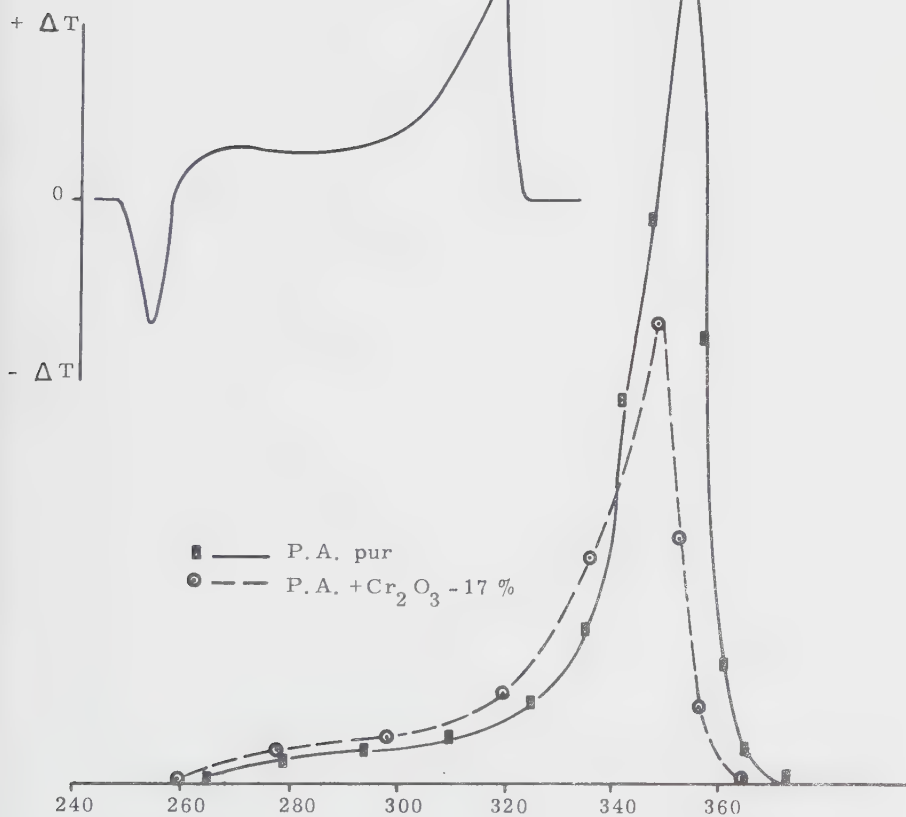


Figure 22 - Dégagement d'azote N_2

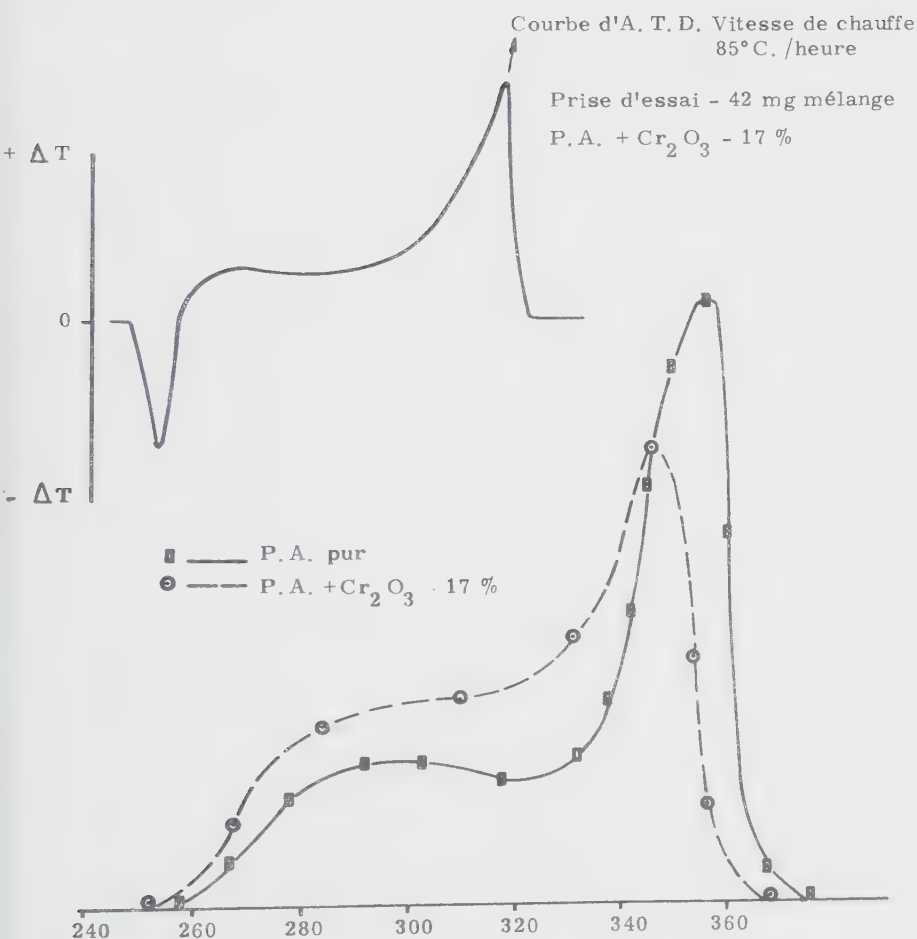


Figure 23 - Dégagement d'oxygène.

environ. Nous avons travaillé sous faible courant d'azote dans les mêmes conditions que dans le cas du perchlorate d'ammonium. La quantité de diperchlorate d'hydrazine utilisée était de 20 mg.

La décomposition peut être divisée en trois périodes différentes d'après les courbes de l'analyse thermogravimétrique qui sont représentées sur la figure 24.

La courbe de l'analyse thermogravimétrique montre une augmentation de masse aux environs de 20° à 60°C. La première période entre 65° et 160°C. doit être liée à la perte de l'eau, qui a été absorbée au début ainsi qu'à la sublimation. Toutes les courbes sont communes pour la première période.

La deuxième période commence à 170°C. environ avec la décomposition proprement dite qui est plus ou moins rapide et ici l'on distingue l'effet catalytique "positif" ou "négatif" des différents oxydes.

a - Diperchlorate d'hydrazine pur - sur la courbe on peut observer deux pseudo-paliers - le premier de 150°C. à 220°C. et le deuxième de 230° à 270°C.

b - Diperchlorate d'hydrazine avec Fe_2O_3 ou Cr_2O_3 - la décomposition est effectuée à une vitesse notablement plus rapide, les pseudo-paliers précédents ont disparu. Les deux courbes sont sensiblement identiques avec une légère tendance pour l'oxyde de chrome à être plus efficace.

c - Diperchlorate d'hydrazine avec oxyde de zinc - décomposition très lente jusqu'à 200°C., accroissement de la vitesse dans l'intervalle 200°-230°C., décomposition brutale à 230°C. de 40 % à 70 %, pseudo-palier entre 240° et 290°C.

Troisième période qui commence pour tous les systèmes vers 90 % de décomposition et conduit lentement à 100 % de décomposition.

Une série d'analyses thermodifférentielles a été effectuée parallèlement aux analyses thermogravimétriques. La vitesse de chauffe était de 105°C. /heure. Le tube laboratoire était balayé par un courant

constant d'hélium avec un débit de $30 \frac{\text{cm}^3}{\text{mn.}}$, 35 mg. de $\text{N}_2 \text{H}_6 (\text{ClO}_4)_2$ était mis en jeu à chaque essai. D'après les courbes de la figure 25, on peut remarquer que dans le diperchlorate d'hydrazine utilisé il y a une petite quantité de perchlorate d'hydrazine : - à la température de 135°C. on voit un effet endothermique dû à la fusion du perchlorate d'hydrazine - $\text{N}_2 \text{H}_5 \text{ClO}_4$. En tenant compte de l'équation (XI) on peut se demander si la présence de perchlorate d'hydrazine est une conséquence de la décomposition du diperchlorate d'hydrazine ou s'il provient des produits de départ. Remarquons qu'en présence de ZnO , ce signal n'est plus apparent.

Le diperchlorate d'hydrazine se décompose très vite à la température de 210°C. pour une vitesse de chauffe de $105^\circ \text{C./heure.}$ La courbe d'A. T. D. montre la fusion progressive de la substance avec un effet endothermique important.

Les mélanges de diperchlorate d'hydrazine avec les oxydes $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ et ZnO commencent à se décomposer apparemment tous avant la fusion de $\text{N}_2 \text{H}_6 (\text{ClO}_4)_2$. L'influence des oxydes sur la décomposition du diperchlorate d'hydrazine est remarquable et sans ambiguïté, mais l'effet catalytique de chacun doit être étudié plus en détail. Par ailleurs, le caractère explosif de la décomposition ne facilite pas l'investigation des phénomènes par l'A. G. E. en semi-continu : la reproductibilité n'est pas très acceptable. Le choix du régime de température linéairement croissante n'est certainement pas adéquat : les vitesses de chauffe plus faibles utilisées en A. T. G. montrent que l'étude est possible en A. T. D. - A. G. E. en modifiant certaines conditions. La combinaison chimique des catalyseurs avec les produits de dégradation paraît certaine avec $\text{Cr}_2 \text{O}_3$ (formation de CrO_4^- déposé sur les parois froides). Avec ZnO bien qu'aucune identification n'ait été entreprise le processus semble bien mettre en jeu $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2$, de plus quel que soit le catalyseur en cause la réaction ne paraît pas achevée avant 300° (cf. courbes A. G. E.) alors que la vitesse maximale est atteinte vers 200°C. : il doit donc y avoir la formation d'entités plus stables que $\text{N}_2 \text{H}_6 (\text{ClO}_4)_2$ dans les produits de dégradation.

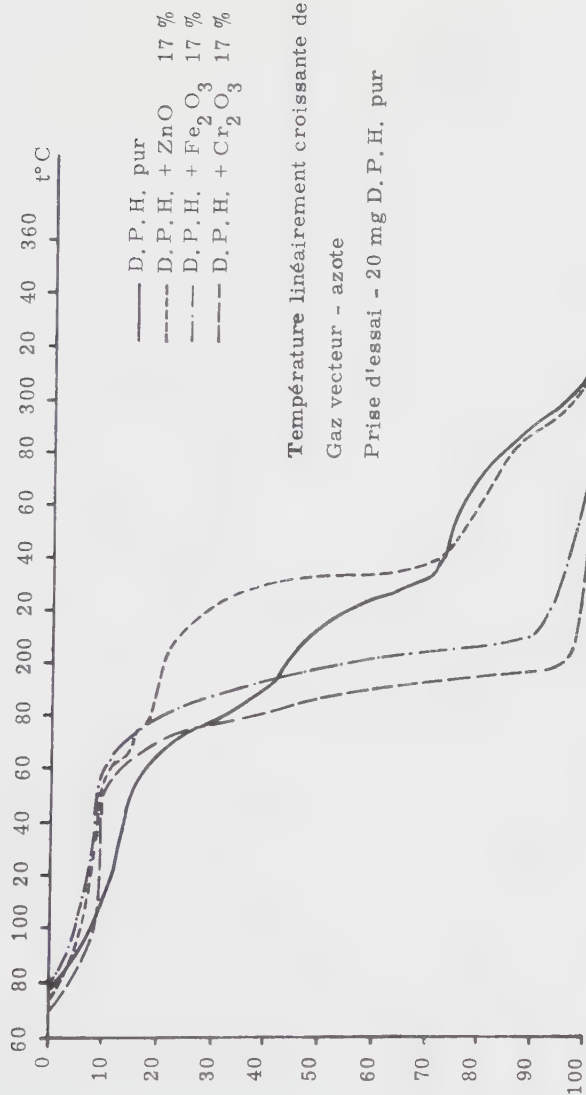


Figure 24 - Décomposition du diperchlorate d'hydrazine en présence d'oxydes
 Courbes d'A. T. G.

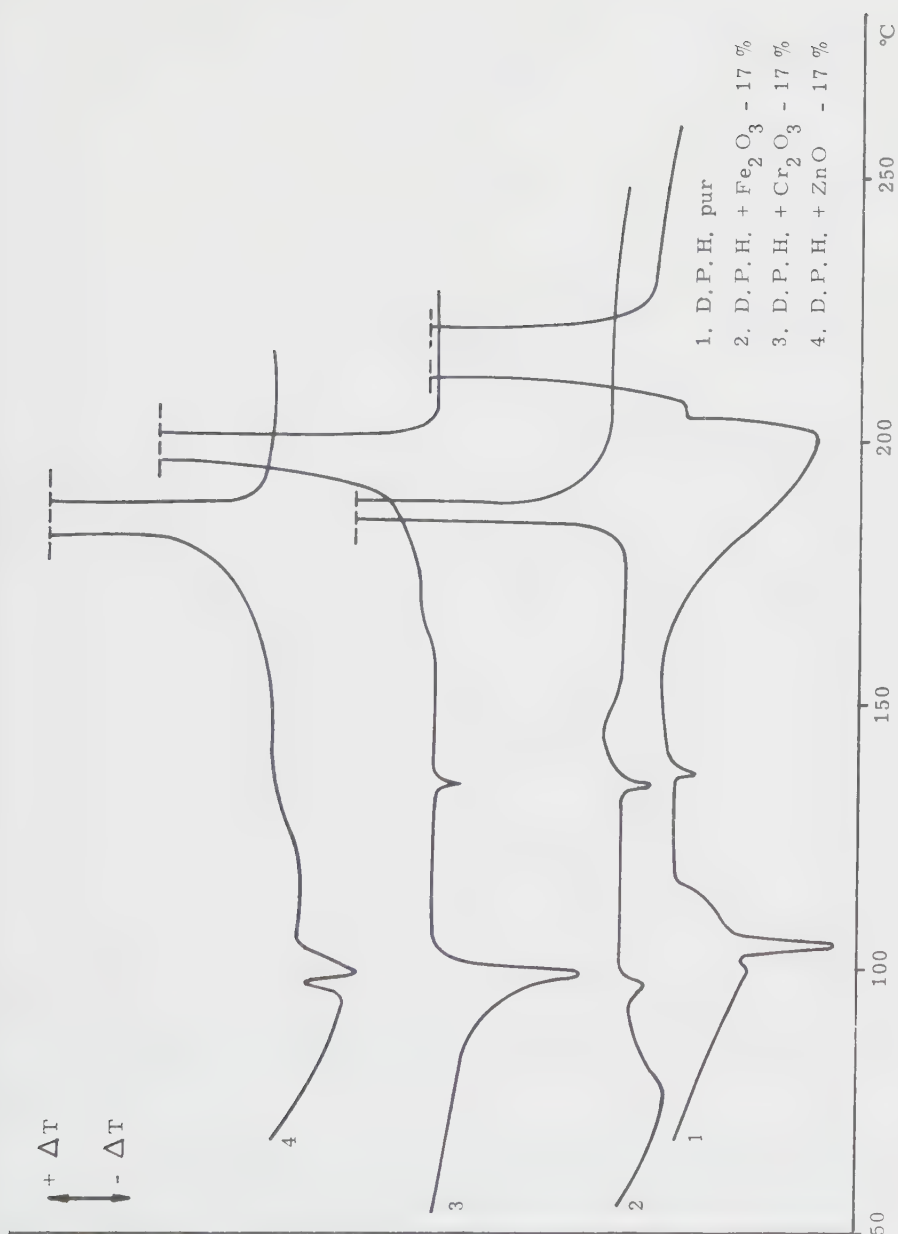


Figure 25 - A. T. D. Vitesse de chauffe 105°C./heure . Courant d'hélium, débit 30 cc. min.

III - DISCUSSION ET CONCLUSIONS

En associant l'analyse thermique différentielle et l'analyse des gaz émis et en traitant des prises d'essai relativement faibles (= 35 mg.), il a été possible de procéder à l'analyse semi-continue de trois des gaz émis, au cours de la pyrolyse du perchlorate d'ammonium pur ou en présence de catalyseur soit O_2 , N_2 et N_2O . Seuls, récemment ROS-SER, INAMI et WISE (15) ont effectué en régime isotherme une analyse semi-continue par chromatographie (N_2 et O_2), complétée par des analyses chimiques pour l'étude de la thermodécomposition du perchlorate d'ammonium et du mélange $NH_4ClO_4 - CuCr_2O_4$. Les variations relatives des concentrations d'autres gaz corrosifs produits tel HCl , NC , NO_2 , $NOCl$ et ClO_2 sont susceptibles d'une détermination par chromatographie si l'on prend plus de précautions (utilisation de canalisations en verre par exemple). A notre avis, le bilan de toutes ces analyses devrait aboutir à préciser davantage le mécanisme des décompositions catalytiques du perchlorate d'ammonium et peut être par contre-coup celle du perchlorate pur.

Nos résultats illustrent l'intérêt de cette méthode dynamique pour mettre en évidence des réactions secondaires dues à l'intervention du "catalyseur" dans des combinaisons chimiques.

Une autre amélioration de nos conditions de travail sera réalisée par l'association A. T. D.-A. G. E.-A. T. G. L'évolution du système étant

très sensible aux phénomènes de transfert, surtout en présence de catalyseur, il est nécessaire de confronter des résultats établis, dans des conditions rigoureusement identiques. La dispersion de certaines constantes cinétiques, comme les paramètres d'Arrhénius (E^* et A) montrent la difficulté de l'étude de ces systèmes. C'est pour ces raisons que dans un premier stade nous devons suivre l'évolution de la concentration des diverses entités produites pour expliquer éventuellement le mécanisme. Le couplage A. T. D. - A. G. E. réalisé et les mesures que nous avons faites ne sont qu'une faible contribution à l'établissement de ces données.

Outre ces résultats généraux, notre travail montre nettement que l'oxyde de zinc ZnO n'est pas un catalyseur pur comme l'on dit SOLYMOSI et REVESZ (30) mais qu'il entre en réaction chimique ainsi que BOLDYREVA et MOZZHOVA l'ont déduit de leurs observations et des examens par spectrométrie infra-rouge. Pour nous, l'influence texturale de ZnO ne paraît pas avoir de rôle déterminant. Dans une autre publication SOLYMOSI et REVESZ (20) ont interprété le rôle "promoteur" de ZnO par l'abaissement du point de fusion de NH_4ClO_4 , nous pensons qu'il s'agit plutôt de la formation d'un eutectique entre NH_4ClO_4 et $Zn(ClO_4)_2$ qui conduisant à un milieu fondu favorise la décomposition. Si l'on admet, comme certains auteurs, que l'étape limitante est une réaction de transfert protonique, ou bien de transfert électronique, on imagine facilement qu'elle soit facilitée en milieu fondu. S'il est permis de faire une comparaison entre ces trois oxydes étudiés, nous voyons que ZnO influence indirectement la décomposition dans la zone "des basses températures" tandis que Cr_2O_3 et Fe_2O_3 montrent davantage leur efficacité dans la zone "haute température". L'action de catalyseurs qui ne semblent pas entrer en réaction chimique de par leur nature ou de par leur texture doit s'expliquer par l'intervention des oxydes sur les réactions entre les gaz produits, les spéculations sont déjà nombreuses, mais l'extension de nos mesures à d'autres gaz et une étude des processus de sorption par d'autres techniques comme la spectrométrie infra-rouge ou la résonance paramagnétique électronique devraient permettre une progression dans ce domaine. Sans

caractériser nettement les phases formées, nous pouvons affirmer qu'une partie du Cr III des mélanges $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{NH}_4\text{ClO}_4$ subit une oxydation pour donner du Cr VI sous forme de chromate.

En conclusion sur les essais concernant le diperchlorate d'hydrazine nous retiendrons la mise en évidence de l'influence des oxydes ZnO , Fe_2O_3 et Cr_2O_3 sur le processus de décomposition, influence très nette en analyse thermogravimétrique et en analyse thermique différentielle. L'analyse chromatographique doit être réalisée dans des conditions à déterminer, différentes de celles adoptées pour l'étude concernant le perchlorate d'ammonium, elle devra être reprise. Les premiers essais présentés permettent néanmoins de déceler la formation de composés plus stables que le diperchlorate d'hydrazine après la décomposition "explosive" de celui-ci.

IV - BIBLIOGRAPHIE

- 1) M. DODE, Bull. Soc. Chim., 1938, 5, 170.
- 2) L. BIRCUMSHAW et B. NEWMAN, Proc. Roy. Soc., 1954, A227, 115.
- 3) L. BIRCUMSHAW et B. NEWMAN, Proc. Roy. Soc., 1955, A227, 228.
- 4) L. BIRCUMSHAW et T. PHILLIPS, J. Chem. Soc., 1957, 4741.
- 5) A. GALWEY et P. JACOBS, J. Chem. Soc., 1959, 837.
- 6) A. GALWEY et P. JACOBS, Proc. Roy. Soc., 1960, A254, 455.
- 7) W. WILHITE, J. chromatog., 1968, 84.
- 8) B. GOSHGARIAN et J. WALTON, U.S. Air Force Rocket Propulsion laboratory, Tech. Rep. 65-87, 1965.
- 9) G. HEATH et R. MAJER, Trans. Faraday Soc., 1964, 60, 1783.
- 10) P. JACOBS et A. RUSSELL-JONES, A.I.A.A., 1967, 5, 829.
- 11) J. DAVIES, P. JACOBS et A. RUSSELL-JONES, Trans. Faraday Soc., 1967, 63, 1737.
- 12) J. MAYCOCK, P. VERNEKER et P. JACOBS, J. chem. Phys., 1967 a, 46, 2857.
- 13) P. JACOBS, 3 rd I.C.R.P.G. Combustion Conference Proceeding, J. F. Kennedy Space Centre U.S.A., 1966.
- 14) J. MAYCOCK et P. VERNEKER, Proc. Roy. Soc., 1968, A307, 303.
- 15) A. ROSSER, S. INAMI et H. WISE, Combustion & Flame, 1968, 12, 427.
- 16) F. SOLYMOSI et E. KRIX, J. Catalysis, 1962, 1, 468.
- 17) F. SOLYMOSI, Combustion & Flame, 1956, 9, 141.
- 18) A. HERMONI et A. SALMON, Eighth Symposium on combustion, Williams and Wilkins Co, Baltimore, 1962.
- 19) A. GALWEY et P. JACOBS, Trans. Faraday Soc., 1959, 55, 1156.
- 20) F. SOLYMOSI et L. REVESZ, Transl. of Kinetics & Catalysis, 1963, 4, 73.
- 21) P. JACOBS et A. RUSSELL-JONES, Eleventh Symposium on combustion, The combustion Institute, Pittsburg, 1967, p. 457.

- 22) A. BOLDYREVA et V. MOZJOVA, *Kinetika i Kataliza*, 1966, 7, 734.
- 23) A. BOLDYREVA, B. BEZRUKOV et V. BOLDYREV, *Kinetika i Kataliza*, 1967, 8, 299.
- 24) S. INAMI, W. ROSSER et H. WISE, *J. Phys. Chem.*, 1963, 67, 1077.
- 25) J. AMIEL, Conférence aux Journées d'étude sur les solides finement divisés, Saclay 27-28-29 Sept. 1967.
- 26) J. TRANCHANT, Manuel Pratique de Chromatographie en phase gazeuse, Masson & Cie, Paris, 1968, p. 323.
- 27) L. SHMAGIN et A. SHIDLOVSKII, *Issled. v obl. Khim. i Tekhnol. Mineral'n Solei i Okislov*, Akad. Nauk SSSR, Sb. Statei, 1965, 112.
- 28) A. SHIDLOVSKII, L. SHMAGIN et V. BULANOVA, *Isv. Vyssh. Ucheb. Zaved, SSSR, Khim i Khim. Tekhnol.*, 1965, 8, 533.
- 29) K. KURATINI, "Some Studies on Solid Propellants I, Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate", Aeronautical Research Institute, University of Tokyo, Report n° 372, 1962, 28.
- 30) F. SOLYMOSI et L. REVESZ, *NATURE*, 1961, 192, 64.
- 31) P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minéral, Tome V, p. 171.
- 32) F. SOLYMOSI, *Combustion Flame*, 1965, 9, 141.
- 33) J. LEVY, V. ELBE, U.S. Dep. Comm. A.D. 628 035.
- 34) C. GRELESKI et W. CRUICE, Symposium on advanced Propellant Chemistry, Division of Fuel Chemistry; A.C.S. Meeting, Detroit, Mich., April 4-9, 1965.
- 35) G. PANNETIER, J. BREGEAULT, C. LECOUTURIER et G. DJEGAMARIA-DASSOU, *Bull. Soc. chim.*, 1964, p. 3141.
- 36) A. BURCAT, B. CARMON, J. PELLY et M. STEINBERT, *Israël J. Chem.*, 1968, 6, 859.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Vu et approuvé

Paris, le ... 8 JANVIER ... 1970.

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Paris

Marc ZAMANSKY

Vu
et permis d'imprimer

Le Recteur de l'Académie de Paris

Robert MALLET

